

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 102 01 886 A 1

(5) Int. Cl. 7:  
H 01 M 8/02  
B 01 D 71/00

DE 102 01 886 A 1

(30) Unionspriorität:

12361	19. 01. 2001	JP
12362	19. 01. 2001	JP
12363	19. 01. 2001	JP
12489	19. 01. 2001	JP

(71) Anmelder:

Honda Giken Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP; JSR Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(72) Erfinder:

Asano, Yoichi, Wako, Saitama, JP; Nanaumi, Masaaki, Wako, Saitama, JP; Kanaoka, Nagayuki, Wako, Saitama, JP; Sohma, Hiroshi, Wako, Saitama, JP; Saito, Nobuhiro, Wako, Saitama, JP; Matsuo, Junji, Wako, Saitama, JP; Goto, Kohei, Tsukuba, Ibaraki, JP; Takahashi, Masayuki, Tsukuba, Ibaraki, JP; Naito, Yuji, Tsuchiura, Ibaraki, JP; Masaka, Fusazumi, Tsukuba, Ibaraki, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Polymerelektrolytmembran und Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche diese verwendet

(57) Ein Polymerverbundelektrolytmembran wird aus einem ersten Polymerelektrolyten, umfassend ein sulfonierte Polyarylenpolymer und einem zweiten Polymerelektrolyten, umfassend einen anderen Kohlenwasserstoffpolymerelektrolyten, gebildet. Der erste Polymerelektrolyt besteht zu 2-70 Mol-% aus einer aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette, während 30-98 Mol-% davon aus einer aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette bestehen. Der zweite Polymerelektrolyt ist ein sulfonierter Polyetherpolymerelektrolyt oder ein sulfonierter Polysulfidpolymerelektrolyt. Die Polymerverbundelektrolytmembran ist aus einer Matrix gebildet, die den ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierte Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist, welche auf einer Verstärkung getragen wird, die den zweiten Polymerelektrolyten umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist. Die Polymerelektrolytmembran umfasst ein Polyarylenpolymer, das so sulfoniert ist, dass der Q-Wert im Bereich von 0,09-0,18 C/cm<sup>2</sup> liegt.

BEST AVAILABLE COPY

DE 102 01 886 A 1

# DE 102 01 886 A 1

## Beschreibung

### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

5

#### Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerelektrolytmembran und eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche diese verwendet.

10

#### Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Welt sieht sich zur Zeit mit ernsten Umweltproblemen konfrontiert: einerseits erschöpfen sich die Ölreserven, während andererseits die Verwendung von fossilen Brennstoffen zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre führt. Im Mittelpunkt des Interesses stehen Brennstoffzellen als saubere Energiequelle für Elektromotoren, welche nicht mit einer Emission von Kohlendioxid verbunden sind und diese werden zur Zeit überall entwickelt. In der Tat werden solche Brennstoffzellen in gewissen Anwendungsgebieten verwendet. Bei Anwendungen in Kraftfahrzeugen und dergleichen sind Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, die Polymerelektrolytmembranen verwenden, ganz besonders geeignet, da leicht hohe Spannungen und Stromstärken erreicht werden können.

[0003] Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen umfassen eine ionenpermeable Polymerelektrolytmembran zwischen einem Elektrodenpaar. Verbindungen der hochmolekularen Perfluoralkylensulfonsäuren, wie Nation (Produktnname), hergestellt durch Du Pont, werden in solchen Polymerelektrolytmembranen allgemein verwendet. Verbindungen dieser Art weisen aufgrund der Sulfonierung eine ausgezeichnete Protonenleitfähigkeit auf, während sie außerdem die chemische Beständigkeit eines Fluorharzes aufweisen. Eine inhärente Schwierigkeit stellen jedoch deren hohe Kosten dar.

[0004] Eine günstigere Alternative zu solchen hochmolekularen Perfluoralkylensulfonsäureverbindungen für die Verwendung in Polymerelektrolytmembranen wird durch Polyarylenpolymere bereitgestellt, die durch Sulfonierung protonenleitfähig gemacht wurden.

[0005] Polymerelektrolytmembranen dieser Art leiden jedoch an einigen Nachteile, die im folgenden beschrieben werden.

[0006] Zunächst ist es ein erster Nachteil der Polymerelektrolytmembranen, die aus sulfonierte Polyarylenpolymeren gebildet sind, dass die Adhäsion an die Elektroden der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle schwach ist.

[0007] Dies führt zu einem hohen Kontaktwiderstand zwischen den Polymerelektrolytmembranen, die aus sulfonierten Polyarylenpolymeren gebildet sind und den Elektroden, wodurch es schwierig wird, eine hohe Leistung der Brennstoffzelle hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität zu erreichen. Folglich ist es erstrebenswert, dass zusätzlich zu den sulfonierten Polyarylenpolymeren eine Polymerelektrolytmembran mit besseren Adhäsionseigenschaften gegenüber den Elektroden verwendet wird.

[0008] Der zweite Nachteil ist nicht auf die Polymerelektrolytmembranen, die aus sulfonierten Polyarylenpolymeren gebildet sind, beschränkt und betrifft die geringe mechanische Festigkeit von Polymerelektrolytmembranen im Allgemeinen.

[0009] Wenn während der Sulfonierung zu wenige Sulfonsäuregruppen eingeführt werden, ist die Ionenaustauschkapazität der Polymerelektrolytmembran gering und es ist nicht möglich, eine zufriedenstellende Protonenleitfähigkeit zu erreichen, was zu einer geringen Leistung der Brennstoffzelle hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität führt. Wenn die Leistung erhöht werden soll, muss die Anzahl der Sulfonsäuregruppen in der Polymerelektrolytmembran erhöht werden, wodurch die Ionenaustauschkapazität verbessert wird.

[0010] Dies ergibt jedoch die Schwierigkeit, dass eine verbesserte Ionenaustauschkapazität mit einer geringen mechanischen Festigkeit verbunden ist, insbesondere gegenüber einer Kriechdehnung. Eine weitere Schwierigkeit ist, dass die grosse Anzahl von sich wiederholenden Dehnungen, Expansionen und Kontraktionen, die bei Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen, bei denen eine Brennstoffzelle betrieben wird, durchlaufen werden, die Polymerelektrolytmembran anfällig gegenüber einer Kriechverformung macht.

[0011] Es wurden mehrere Vorschläge gemacht, um diese Schwierigkeit durch Verbessern der Kriechverformung und anderer Aspekte der mechanischen Festigkeit von Polymerelektrolytmembranen, die aus hochmolekularen Perfluoralkylensulfonsäureverbindungen gebildet werden, ohne die Ionenaustauschkapazität zu verringern, zu lösen.

[0012] So offenbaren beispielsweise die offengelegten japanischen Patentanmeldungen H6[1994]-29032 und H8[1996]-259710 ein Verfahren, durch das die mechanische Festigkeit einer Polymerelektrolytmembran durch das Imprägnieren einer porigen Polytetrafluorethylen (PTFE)-Polymerdehnmembran mit hochmolekularen sulfonierten Fluorverbindungen und anderen Ionenaustauschharzen verbessert wird. Inzwischen beschreibt die offengelegte japanische Patentanmeldung 2000-231928 ein anderes Verfahren zum Verbessern der mechanischen Festigkeit einer Polymerelektrolytmembran, wobei eine Polyethylenfaserverstärkung zu einer Perfluorkohlenwasserstoffpolymermembran, die Sulfonsäuregruppen enthält, zugegeben wird.

[0013] Das PTFE, das in der porigen Membran verwendet wird und das Polyethylen, das in den Fasern verwendet wird, welche in den obigen Patentanmeldungen beschrieben sind, sind jedoch chemisch stabile Polymere, die wenig zur Dehnung, Expansion oder Kontraktion aufgrund von Veränderungen der Temperatur und des Feuchtigkeitsgehalts neigen. Folglich löst sich der Polymerelektrolyt, der empfindlich gegen Dehnung, Expansion und Kontraktion ist, bei Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen, wie sie in einer in Betrieb befindlichen Brennstoffzelle vorliegen, von der porigen Membran oder den Fasern ab, wodurch der Widerstand der Polymerelektrolytmembran erhöht wird und die Leistung der Brennstoffzelle hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität vermindert wird.

[0014] Der dritte Nachteil der Polymerelektrolytmembran betrifft die Wärmebeständigkeit.

[0015] Die oben erwähnte Membranelektrodenanordnung mit einer ionenpermeablen Polymerelektrolytmembran zwischen einem Elektrodenpaar wurde bisher hergestellt durch das Positionieren der Polymerelektrolytmembran zwischen

# DE 102 01 886 A 1

den zwei Elektroden und Heisspressen der Polymerelektrolytmembran und der Elektroden bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes der Polymerelektrolytmembran. Daraus folgt, dass die Membranelektrodenanordnung ausreichend wärmebeständig sein muss, um als Folge des Heisspressens nicht unbrauchbar zu werden. Des Weiteren ist es erforderlich, dass sie ausreichend elastisch ist, um die hohen Betriebstemperaturen auszuhalten, die erforderlich sind, um die Nutzleistung der Brennstoffzelle zu erhöhen.

[0016] Die Membranelektrodenanordnungen, die sulfonierte Polyarylenpolymere und andere Polymere verwenden, welche kostengünstiger als Perfluoralkylensulfonsäurepolymere hergestellt werden können, können keine hohe Leistung hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität erreichen, wenn sie während dem Heisspressen und während dem Betrieb der Brennstoffzelle hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine Lösung für den ersten oben erwähnten Nachteil aufzuzeigen, indem eine kostengünstige Polymerverbundelektrolytmembran, welche eine ausgezeichnete Adhäsion an die Elektroden ermöglicht, wenn diese in einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle verwendet wird und eine Festpolymer-elektrolytbrennstoffzelle, welche die Polymerverbundelektrolytmembran verwendet, bereitgestellt wird.

[0018] Es ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Lösung für den zweiten oben erwähnten Nachteil aufzuzeigen, indem eine Polymerverbundelektrolytmembran, die eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit aufweist, wenn sie in einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle verwendet wird und eine hervorragende Leistung hinsichtlich des Erzeugens von Elektrizität, unabhängig von Temperatur- und Feuchtigkeitsveränderungen, aufweist, zusammen mit einem Verfahren zur Herstellung der Polymerverbundelektrolytmembran bereitgestellt wird.

[0019] Es ist noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Lösung für den dritten oben erwähnten Nachteil aufzuzeigen, indem eine Membranelektrodenanordnung, die kostengünstig hergestellt werden kann und ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich der Wärmebeständigkeit aufweist, zusammen mit einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle bereitgestellt wird, welche die Membranelektrodenanordnung verwendet und eine ausgezeichnete Leistung hinsichtlich des Erzeugens von Elektrizität, selbst unter Hochtemperaturbedingungen, aufweist.

[0020] Die Verfasser der vorliegenden Erfindung führten sorgfältige Untersuchungen durch, um die Ursache für den ersten Nachteil herauszufinden, nämlich, warum Polymerelektrolyte, die aus sulfonierten Polyarylenpolymeren gebildet sind, schwach an die Elektroden in Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen adhären. Sie kamen zu der Schlussfolgerung, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die sulfonierten Polyarylenpolymere eine starre molekulare Struktur und demzufolge eine verhältnismässig hohe Starrheit aufweisen. Sie glauben, dass, falls ein Material dieser Art in der Polymerelektrolytmembran einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle verwendet wird, sich die Polymerelektrolytmembran aufgrund der sich wiederholenden Dehnungen, Expansionen und Kontraktionen wegen der hohen Temperatur, die in der in Betrieb befindlichen Brennstoffzelle herrscht und der tiefen Temperatur, die herrscht, wenn sie nicht betrieben wird, von den Elektroden ablöst, was zu einer geringen Adhäsion führt.

[0021] Beispiele für starre molekulare Strukturen umfassen Ketten von Phenylengruppen mit einer Vielzahl von miteinander an der 1,4-Position verbundenen Phenylengruppen, 4,4-Ketten von Biphenylstrukturen und koaxiale Bindungen von 1,4-Ketten, 1,5-Ketten und 2,6-Ketten des Naphthalengerüsts.

[0022] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben weitere sorgfältige Untersuchungen durchgeführt, um ein Mittel zur Verringerung der Starrheit dieser linearen molekularen Strukturen zu finden, wobei sie als Folge entdeckt haben, dass dies durch die Verwendung eines Polymerelektrolyten erreicht werden kann, der aus einem sulfonierten Polyarylenpolymer zusammen mit einem anderen Polymerelektrolyten gebildet ist.

[0023] Die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die als Lösung für den ersten Nachteil gedacht ist, betrifft eine Polymerverbundelektrolytmembran, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten von Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, während der zweite Polymerelektrolyt ein sulfonierte Kohlenwasserstoffpolymer umfasst, das kein sulfonierte Polyarylenpolymer ist.

[0024] Die Polymerverbundelektrolytmembran, auf die sich die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, ermöglicht es, eine ausgezeichnete Adhäsion mit den Elektroden zu erreichen, wenn diese in einer Festpolymer-elektrolytbrennstoffzelle verwendet wird. Polyarylenpolymere sind nicht teuer und die Polymerverbundelektrolytmembran kann kostengünstiger hergestellt werden als Elektrolytmembranen, die hochmolekulare Verbindungen vom Typ der Perfluoralkylensulfonsäure umfassen.

[0025] Vorzugsweise macht der erste Polymerelektrolyt der Polymerverbundelektrolytmembran 50–95 Gew.-% der gesamten Membran aus. Wenn der erste Polymerelektrolyt mehr als 95 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht, könnte sich die Adhäsion an die Elektroden als ungenügend erweisen. Wenn er andererseits weniger als 50 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht, könnte die Ionenleitfähigkeit, wie auch die thermische und chemische Beständigkeit ungenügend sein.

[0026] Um eine noch bessere Adhäsion mit den Elektroden zu erreichen, weist die Polymerverbundelektrolytmembran einen ersten Polymerelektrolyten auf, der ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, wobei 2–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–98 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

[0027] Der Einbeziehung einer aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette in den ersten Polymerelektrolyten verleiht der starren molekularen Struktur Flexibilität, wodurch ihre Starrheit vermindert wird. Folglich ist es möglich, eine noch grössere Adhäsion der Polymerverbundelektrolytmembran an die Elektroden der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle zu erreichen.

[0028] Andererseits, hinsichtlich der Sulfonierung des Polyarylenpolymers, geht eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette keine Sulfonierungsreaktionen ein, die nur für eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette auftreten. Die Tatsache, dass in der er-

# DE 102 01 886 A 1

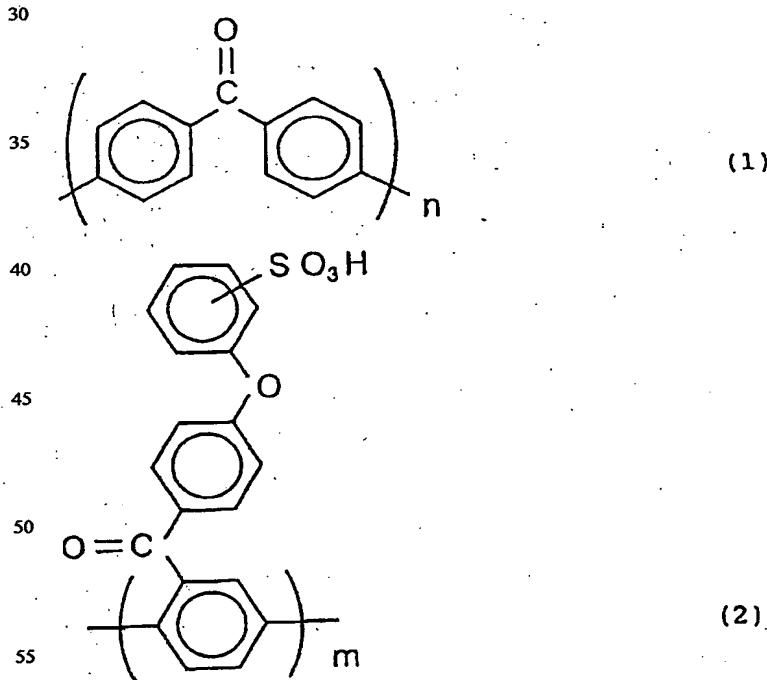
findungsgemäßen Polymerverbundelektrolytmembran der erste Polymerelektrolyt aromatische Verbindungseinheiten sowohl mit als auch ohne elektronenanziehende Gruppen in ihren Hauptketten, wobei jede in dem vorher erwähnten Bereich liegt, umfasst, ermöglicht es, die erwünschte Flexibilität zu erreichen, während die Sulfonierungsrate, die benötigt wird, um die erwünschte Protonenleitfähigkeit sicherzustellen, beibehalten wird.

5 [0029] Wenn die aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 2 Mol-% und die aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette mehr als 98 Mol-% des ersten Polymerelektrolyten umfasst, kann es unmöglich sein, den ersten Polymerelektrolyten flexibler zu machen, was bedeutet, dass die Verbundelektrolytmembran möglicherweise kein ausreichendes Adhäsionsvermögen bezüglich der Elektroden erreicht. Wenn andererseits die aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette mehr als 70 Mol-% und die aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 30 Mol-% ausmacht, kann es unmöglich sein, die erwünschte Protonenleitfähigkeit zu erreichen.

[0030] Die elektronenanziehenden Gruppen sind normalerweise Gruppen mit Hammett-Substitutionskonstanten von wenigstens 0,06 an der m-Position der Phenylgruppe und wenigstens 0,01 an der p-Position. Beispiele für elektronenanziehende Gruppen, die geeignet sind, dem ersten Polymerelektrolyten Flexibilität zu verleihen, umfassen eine oder mehrere bivalente Gruppen, ausgewählt aus -CO-, -CONH-, -(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist), -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -COO-, -SO- und -SO<sub>2</sub>-.

[0031] In der erfundungsgemäßen Polymerverbundelektrolytmembran ist es erwünscht, dass der erste Polymerelektrolyt 70–95 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht. Wenn der erste Polymerelektrolyt weniger als 70 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht, kann es unmöglich sein, dass die Polymerverbundelektrolytmembran eine ausreichende Adhäsion an die Elektroden erreicht. Wenn andererseits der erste Polymerelektrolyt mehr als 95 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht, kann es sich als unmöglich herausstellen, die erwünschte Protonenleitfähigkeit zu erreichen.

[0032] Sulfonierte Polyarylenpolymere können kostengünstiger synthetisiert werden, wenn all diejenigen mit einer Perfluoralkylenstruktur ausgeschlossen werden. Folglich ist ein Beispiel eines sulfonierten Polyarylenpolymers, das im ersten Polymerelektrolyten verwendet werden kann, eines, wobei 7–35 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit der Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur, dargestellt durch Formel (1), als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 65–93 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit der 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur, dargestellt durch Formel (2), als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

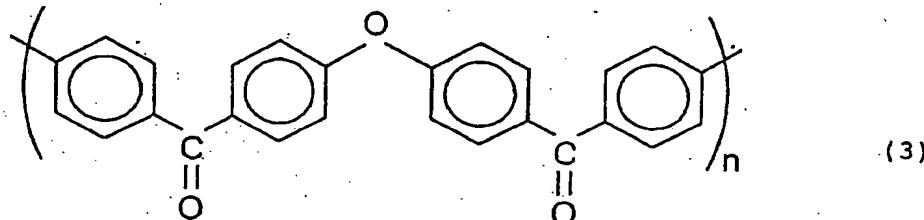


[0033] In der aromatischen Verbindungseinheit mit der Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur sind die zwei Benzolringe über eine elektronenanziehende -CO- Gruppe verbunden und der zu den 4,4'-Positionen benachbarte Benzolring trägt zu der Polymerisationsreaktion bei, wodurch eine elektronenanziehende Gruppe in die Hauptkette eingeführt wird. In der aromatischen Verbindungseinheit mit der 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur, trägt der Benzolring, zu dem der Benzophenonrest in den 2,5-Positionen benachbart ist, zur Polymerisationsreaktion bei, um die Hauptkette zu bilden, die keine elektronenanziehende Gruppe aufweist.

[0034] Es ist wünschenswert, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von 1,5–3,0 meq/g aufweist. Sollte die Ionenaustauschkapazität des sulfonierten Polyarylenpolymers weniger als 1,5 meq/g sein, kann es unmöglich sein, die erwünschte Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Wenn andererseits die Ionenaustauschkapazität über 3,0 meq/g liegen sollte, kann es erforderlich sein, die Menge der von der 4,4'-Benzophenon abgeleiteten aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette zu verringern, wodurch es für die Verbundelektrolytmembran unmöglich wird, eine ausreichende Adhäsion an die Elektroden zu erreichen.

[0035] Der erste Polymerelektrolyt kann auch ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfassen, wobei 3–60 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 40–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

[0036] Ein Beispiel eines solchen sulfonierten Polyarylenpolymers ist eines, von dem 3–60 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit der Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-dyl-Struktur, dargestellt durch Formel (3), als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und von dem 40–97 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit der 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-dyl-Struktur, dargestellt durch Formel (2), als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.



[0037] Wie Formel (3) zeigt, weist die aromatische Verbindungseinheit mit der Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-dyl-Struktur zwei elektronenanziehende Benzophenone auf, die über eine Etherbindung miteinander verbunden sind.

[0038] Es ist wünschenswert, dass das sulfionierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von 1,5–3,0 meq/g aufweist. Sollte die Ionenaustauschkapazität des sulfonierten Polyarylenpolymers geringer als 1,5 meq/g sein, kann es sich als unmöglich erweisen, die erwünschte Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Wenn andererseits die Ionenaustauschkapazität über 3,0 meq/g liegen sollte, kann es erforderlich sein, die Menge der aromatischen Verbindungseinheit aus der Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-dyl-Struktur mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette zu verringern, wodurch es für die Verbundelektrolytmembran unmöglich wird, eine ausreichende Adhäsion an die Elektroden zu erreichen.

[0039] In der Polymerverbundelektrolytmembran, auf die sich die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, ist es möglich, die Adhäsion an die Elektroden noch weiter zu verbessern, indem zusätzlich zu dem ersten Polymerelektrolyten ein zweiter Polymerelektrolyt verwendet wird, der von sich aus eine flexible molekulare Struktur aufweist. Beispiele umfassen sulfionierte Polyetherpolymerelektrolyte und sulfionierte Polysulfidpolymerelektrolyte. Genauer gesagt, kann der zweite Polymerelektrolyt ein oder mehrere Polymerelektrolyte, ausgewählt aus sulfionierten Polyphenylenoxiden, sulfionierten Polyetheretherketonen, sulfionierten Polyethersulfonen und sulfionierten Polyphenylenulfiden, sein.

[0040] Des Weiteren ist in der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle mit einem Elektrodenpaar und einer Elektrolytmembran, die zwischen den zwei Elektroden gehalten wird, ausgestattet, wobei die Elektrolytmembran eine Verbundelektrolytmembran ist. Diese Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle kann eine hervorragende Leistung hinsichtlich des Erzeugens von Elektrizität aufgrund der Tatsache erreichen, dass die Verbundelektrolytmembran, auf die sich die erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, gut an die Elektroden adhäriert.

[0041] Als nächstes betrifft die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die als Lösung für den zweiten Nachteil vorgesehen ist, eine Polymerverbundelektrolytmembran, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten eines Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, die eine Matrix, welche einen ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfionierten Polyarylenpolymeren (Polyarylenpolymersulfonate), umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist und eine Verstärkung, die einen zweiten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfionierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist, umfasst, wobei die Matrix durch die Verstärkung gehalten wird.

[0042] In der zweiten Ausführungsform der Polymerverbundelektrolytmembran der vorliegenden Erfindung sind sowohl die Matrix als auch die Verstärkung ausgewählt aus sulfionierten Polyarylenpolymeren, wobei der einzige Unterschied die Ionenaustauschkapazitäten sind. Dies hat vom chemischen Gesichtspunkt her zur Folge, dass sich die Matrix und die Verstärkung leicht ineinander mischen, während sie vom physikalischen Gesichtspunkt her ähnliche Dehnungsraten aufweisen, so dass sie sich selbst bei wiederholter Dehnung und Kontraktion unter Hochtemperatur und Hochdruckbedingungen beim Betrieb der Brennstoffzelle nicht ablösen.

[0043] In der erfindungsgemäßen Polymerverbundelektrolytmembran ist ein sulfonierte Polyarylenpolymer mit einer Ionenaustauschkapazität, die geeignet ist für die Polymerelektrolytmembran einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, als Matrix ausgewählt. Außerdem ist als Verstärkung ein sulfonierte Polyarylenpolymer mit einer geeigneten Ionenaustauschkapazität und einer hervorragenden mechanischen Festigkeit ausgewählt.

[0044] Das in einer Polymerelektrolytmembran verwendete Sulfonat, das die Matrix bildet, weist eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, und vorzugsweise wenigstens 1,7 meq/g, aber weniger als 2,5 meq/g, auf. Wenn das Sulfonat, das die Matrix bildet, eine Ionenaustauschkapazität von weniger als 1,5 meq/g aufweist, ist es unmöglich, die Protonenleitfähigkeit, die für eine Polymerelektrolytmembran benötigt wird, zu erreichen. Wenn es andererseits eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 3,0 meq/g aufweist, ist es selbst mit der Verwendung einer Verstärkung unmöglich, eine ausreichende mechanische Festigkeit oder eine ausreichende Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit zu erreichen.

[0045] Damit das Sulfonat, welches die Verstärkung bildet, der Polymerelektrolytmembran die benötigte mechanische

# DE 102 01 886 A 1

Festigkeit verleiht, weist es eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g und vorzugsweise wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,3 meq/g auf. Wenn sie geringer als 0,5 meq/g ist, ist dieser Wert geringer als derjenige, der für die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran benötigt wird, die Affinität mit der Matrix ist gering und das Problem, dass sich die Membran von den Elektroden ablöst, kann nicht gelöst werden.

5 Wenn andererseits die Ionenaustauschkapazität des Sulfonats, welches die Verstärkung bildet, mehr als 1,5 meq/g beträgt, kann es die benötigte mechanische Festigkeit nicht auf die Polymerelektrolytmembran übertragen.

[0046] Beide Polymerelektrolytmembranen werden aus sulfonierte Polyarylenpolymeren gebildet, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette 10 umfassen.

[0047] Eine Sulfonierungsreaktion eines Polyarylenpolymers erfolgt nicht für die aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette, sondern nur für die aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette. Folglich kann die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in ein Polyarylenpolymer eingeführt werden, leicht kontrolliert werden, indem das Molverhältnis jeder aromatischen Verbindungseinheit 15 eingestellt wird.

[0048] Wenn der Anteil der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette 70 Mol-% übersteigt und derjenige der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 30 Mol-% beträgt, werden zu wenige Sulfonsäuregruppen in das Polyarylenopolymer eingeführt und es ist nicht möglich sicherzustellen, dass das sulfonierte Polyarylenopolymer eine ausreichende Ionenaustauschkapazität aufweist. Wenn andererseits der Anteil der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 5 Mol-% beträgt und derjenige der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette 95 Mol-% übersteigt, wird ein Überschuss an Sulfonsäuregruppen in das Polyarylenopolymer eingeführt und es ist nicht möglich sicherzustellen, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweist.

20 [0049] Die sulfonierte Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung im Polymerverbundelektrolyten bilden, auf den sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, können Sulfonate sein, die durch Copolymerisieren jeder aromatischen Verbindungseinheit in unterschiedlichen Molverhältnissen erhalten wurden oder durch Sulfonieren desselben Polyarylenpolymers unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden. Unabhängig davon, welches Mittel ergriffen wird, ist es möglich, durch Einstellen der Sulfonierungsrate des Polyarylenpolymers Sulfonate mit Ionenaustauschkapazitäten, die für die Matrix und die Verstärkung geeignet sind, zu erhalten.

[0050] Beispiele für elektronenanziehende Gruppen zur Verwendung in der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen eine oder mehrere bivalente elektronenanziehende Gruppen, ausgewählt aus -CO-, -CONH-, -(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist), -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -COO-, -SO<sub>2</sub>- und -SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

25 [0051] Die sulfonierte Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, können kostengünstig synthetisiert werden und die Herstellungskosten können verringert werden, wenn die Sulfonate mit einem Perfluoralkylen als Teil einer Substitutionsgruppe oder als Teil der Hauptkettenstruktur ausgeschlossen werden.

[0052] Beispiele für sulfonierte Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, umfassen diejenigen, von denen 7–35 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur von der 30 durch Formel (1) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und von denen 65–93 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur von der durch Formel (2) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

[0053] Um deren Verwendung als Matrix und Verstärkung zu erleichtern, ist es wünschenswert, dass die sulfonierte 35 Polyarylenpolymere eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweisen.

[0054] Die sulfonierte Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, können auch sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 3–40 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 60–97 Mol-% davon eine 40 aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen. Beispiele für Sulfonate dieser Art umfassen solche, von denen 3–40 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Bis(benzoyl)di phenylether-4,4'-diyl-Struktur von der durch Formel (3) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und von denen 60–97 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur von der durch Formel (2) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

45 [0055] Für eine Verwendung als Matrix und Verstärkung ist es wünschenswert, dass die sulfonierte Polyarylenpolymere eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweisen.

[0056] Hinsichtlich darauf, die Übertragung der benötigten mechanischen Festigkeit auf die Polymerelektrolytmembran zu erleichtern, ist es wünschenswert, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Verstärkung bildet, in Form 50 von Fasern oder einer porigen Folie vorliegt.

[0057] Die Polymerverbundelektrolytmembran, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, kann vorteilhaft mit einem Verfahren hergestellt werden, dass ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatmatrix mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe 55 in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, Lösen der Matrix in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Matrixlösung zu erzeugen, ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatverstärkung in Form von Fasern mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-%

davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Dispergieren der Verstärkung in die Matrixlösung, um eine einheitliche Aufschämmung herzustellen, und ein Verfahren zum Trocken der Aufschämmung in Folienform, umfasst. Ein Sulfonat kann in Form von Fasern hergestellt werden, indem es in einem Lösungsmittel gelöst wird, um eine einheitliche Verstärkungslösung herzustellen, die dann durch ein herkömmliches Verfahren ersponnen wurden.

[0058] Alternativ dazu kann die Polymerverbundelektrolytmembran, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, vorteilhaft mit einem Verfahren hergestellt werden, dass ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatmatrix mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aus sulfonierte Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Lösen der Matrix in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Matrixlösung zu erzeugen, ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatverstärkung mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aus sulfonierte Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Lösen der Verstärkung in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Verstärkungslösung herzustellen, ein Verfahren zur Herstellung einer Verstärkung in Form einer porigen Folie aus der Verstärkungslösung, und ein Verfahren zum Imprägnieren des Verstärkungsmittels in Form einer porigen Folie mit der Matrixlösung. Um aus einer Verstärkungslösung eine porige Folie zu bilden, können Partikel eines Phyllosilikats oder einer ähnlichen gering säurefesten Verbindung zu der Verstärkungslösung gegeben werden und gleichmäßig vermischt werden, die resultierende Lösung in eine flache Form gegeben und wärmegetrocknet werden, um eine Folie zu bilden. Diese Folie kann dann mit Salzsäure oder einer ähnlichen Substanz behandelt werden, um die gering säurefeste Verbindung zu entfernen. Alternativ dazu kann ein Schaummittel zu der Verstärkungslösung gegeben und gleichmäßig vermischt werden, die resultierende Lösung in eine flache Form gegeben und wärmegetrocknet werden, um eine Folie zu bilden. Diese Folie kann dann durch Erhitzen aufgeschäumt werden, während ein geringer Rückstand von organischem Lösungsmittel darin verbleibt, wodurch eine porige Struktur gebildet wird.

[0059] Die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die als Lösung für den dritten Nachteil vorgeschlagen wird, betrifft eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die mit einer Membranelektrodenanordnung versehen ist, bei der ein Elektrodenpaar und eine Elektrolytmembran zwischen den zwei Elektroden so kombiniert sind, dass eine einzelne Einheit gebildet wird, wobei die Elektrolytmembran eine Polymerelektrolytmembran umfasst, die ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, das wiederum eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette und eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfasst, wobei das Polyarylenpolymer auf eine solche Art und Weise sulfoniert ist, dass mit einer Elektrode, die einen 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Platin-Katalysator enthält und auf einer Oberfläche der Polymerelektrolytmembran angeordnet ist, die elektrische Ladung pro Flächeneinheit, dargestellt als derjenige Wert, der erhalten wird, wenn man die Peakfläche auf der Protonenadsorptionsseite durch die Fläche der Membranelektrodenanordnung teilt, im Bereich von 0,09–0,18 C/cm<sup>2</sup> liegt, wenn die Oberfläche der Polymerelektrolytmembran auf der der Elektrode entgegengesetzten Seite mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 1 in Kontakt gebracht wird und der Elektrode Stickstoffgas so zugeführt wird, dass sich die Spannung, die zwischen der wässrigen Lösung von Schwefelsäure und der Elektrode angelegt ist, kontinuierlich von –0,1 bis 0,7 Volt verändert.

[0060] Die Polymerelektrolytmembran, die in der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird durch Sulfonieren eines Polyarylenpolymers, das die zwei oben beschriebenen aromatischen Verbindungseinheiten umfasst, erhalten. Dies wird erreicht durch Einstellen der Struktur der Polyarylenpolymere zusammen mit der Menge der Sulfonsäuregruppen, die in die Polyarylenpolymere eingeführt werden, was durch deren Struktur bedingt ist. Dies bedeutet, dass es möglich ist, sicherzustellen, dass die elektrische Ladung pro Flächeneinheit (im Folgenden manchmal als "Q-Wert" bezeichnet), die unter diesen Bedingungen gemessen wird, im Bereich von 0,09–0,18 C/cm<sup>2</sup> liegt. Die Polymerstruktur des Sulfonats mit einem Q-Wert innerhalb des obigen Bereichs kann selbst bei hohen Temperaturen nicht aufgelöst werden.

[0061] Wenn die in der Polymerelektrolytmembran verwendeten Sulfonate der Polyarylenpolymere einen Q-Wert von weniger als 0,09 C/cm<sup>2</sup> ergeben, bedeutet dies, dass die Menge der in die Polyarylenpolymere eingeführten Sulfonsäuregruppen gering ist und es ist unmöglich, die erwünschte Leistung hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität zu erreichen. Wenn die verwendeten Sulfonate der Polyarylenpolymere andererseits einen Q-Wert von grösser als 0,18 C/cm<sup>2</sup> ergeben ist die Menge der in das Polyarylenpolymer eingeführten Sulfonsäuregruppen erhöht, und das Polymer neigt als Folge dazu, wasserlöslich zu werden. Selbst wenn es nicht wasserlöslich wird, ist dies problematisch in der Hinsicht, dass die Sulfonsäuregruppen anfällig gegenüber einer thermischen Zersetzung werden und dass die Temperaturen, bei denen dies auftritt, herabgesetzt werden. Mit anderen Worten sind Polymerelektrolytmembranen, die aus sulfonierte Polyarylenpolymeren mit einem Q-Wert von grösser als 0,18 C/cm<sup>2</sup> gebildet wurden, anfällig gegenüber einer partiellen thermischen Zersetzung der Polymerstruktur, wenn diese während dem Herstellungsverfahren oder während des Betriebs hohen Temperaturen ausgesetzt werden und das Vorkommen von kleinen Löchern und anderen Defekten macht es unmöglich, die erwünschte Leistung hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität zu erreichen.

[0062] Im obigen Polyarylenpolymer wird nur die aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette sulfoniert und diejenige mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette nicht. Folglich ist die Polymerelektrolytmembran aus einem sulfonierte Polyarylenpolymer gebildet, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen. Durch Einstellen des Molverhältnisses der zwei aromatischen Verbindungseinheiten der Polymerelektrolytmembran innerhalb des zuvor erwähnten Bereichs, ist es möglich, die Menge der in das Polyarylenpolymer eingeführten Sulfonsäuregruppen

# DE 102 01 886 A 1

zu kontrollieren, wodurch leicht ein Q-Wert innerhalb des obigen Bereichs erreicht wird.

[0063] Durch Einstellen des Molverhältnisses der zwei aromatischen Verbindungseinheiten, welche das Polyarylenpolymer bilden, auf den obigen Bereich, ist es möglich, sicherzustellen, dass die nachfolgende Sulfonierung zu einer Membranelektrodenanordnung mit einem Q-Wert innerhalb des zuvor erwähnten Bereichs führt. Dies kann auch erreicht werden, indem ein Polyarylenpolymer verwendet wird, das durch Einstellen des Molverhältnisses der zwei aromatischen Verbindungseinheiten auf den obigen Bereich erhalten wurde und dann durch Einstellen der Sulfonierungsbedingungen.

[0064] Wenn der Anteil der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette im Polyarylenpolymer 70 Mol-% übersteigt und derjenige der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 30 Mol-% beträgt, können zu wenige Sulfonsäuregruppen eingeführt werden und es ist unmöglich, den Q-Wert der Membranelektrodenanordnung auf über  $0,09 \text{ C/cm}^2$  zu erhöhen. Wenn andererseits der Anteil der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette weniger als 5 Mol-% beträgt und derjenige der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette 95 Mol-% übersteigt, können überschüssige Sulfonsäuregruppen eingeführt werden und es wird schwierig werden, den Q-Wert der Membranelektrodenanordnung unter  $0,18 \text{ C/cm}^2$  zu halten.

[0065] Die erfundungsgemäße Membranelektrodenanordnung kann eine hervorragende Leistung hinsichtlich des Erzeugens von Elektrizität aufweisen, weil eine Polymerelektrolytmembran, die wie oben beschrieben geeignet sulfonierte Polyarylenpolymere umfasst, eine einzelne Einheit mit den Elektroden bildet.

[0066] Beispiele für elektronenanziehende Gruppen für eine Verwendung in der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen eine oder mehrere bivalente elektronenanziehende Gruppen, ausgewählt aus -CO-, -CONH-, -(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist), -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -COO-, -SO<sub>2</sub>- und -SO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

[0067] Die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Polymerelektrolytmembran bilden, können kostengünstig synthetisiert werden und die Herstellungskosten können verringert werden, wenn die Sulfonate mit einem Perfluoralkylen als Substitutionsgruppe oder als Teil der Hauptkettenstruktur ausgeschlossen werden.

[0068] Beispiele für sulfonierte Polyarylenpolymere, welche die Polymerelektrolytmembran bilden, umfassen diejenigen, von denen 7–35 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur von der durch Formel (1) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und von denen 65–93 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur von der durch Formel (2) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

[0069] Um Q-Werte innerhalb des zuvor erwähnten Bereichs sicherzustellen, ist es wünschenswert, dass die sulfonierten Polyarylenpolymere eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweisen, wenn sie in einer Polymerelektrolytmembran verwendet werden.

[0070] Das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Polymerelektrolytmembran bildet, kann auch ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfassen, wobei 3–40 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 60–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen. Beispiele für Sulfonate dieser Art umfassen solche, von denen 3–40 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-diyl-Struktur von der durch Formel (3) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und von denen 60–97 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur von der durch Formel (2) dargestellten Art als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

[0071] Für eine Verwendung als Polymerelektrolytmembran in der vorher erwähnten Membranelektrodenanordnung ist es wünschenswert, dass die sulfonierten Polyarylenpolymere eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweisen.

[0072] In der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle eine wie oben beschriebene Membranelektrodenanordnung auf. Durch die Verwendung einer Membranelektrodenanordnung mit einem Q-Wert im Bereich von  $0,09\text{--}0,18 \text{ C/cm}^2$  ist es möglich, eine ausgezeichnete Leistung hinsichtlich des Erzeugens von Elektrizität zu erreichen.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0073] Fig. 1 ist eine erläuternde Querschnittsabbildung, die ein Beispiel einer Anordnung der Membranelektrodenanordnung veranschaulicht, die in der erfundungsgemäßen Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle verwendet wird;

[0074] Fig. 2 ist eine erläuternde Abbildung, welche die Anordnung einer Vorrichtung zum Messen des Wertes der elektrischen Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung veranschaulicht; und

[0075] Fig. 3 ist ein Diagramm, das eine Probemessung des Wertes der elektrischen Ladung pro Flächeneinheit der Elektrode mit Hilfe der in Fig. 2 veranschaulichten Vorrichtung zeigt.

60

## BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0076] Zuerst folgt eine Beschreibung einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0077] In der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche eine Polymerverbundelektrolytmembran verwendet, eine Membranelektrodenanordnung, wie in Fig. 1 veranschaulicht, auf. Diese Membranelektrodenanordnung weist eine Sauerstoffelektrode 1 und eine Brennstoffelektrode 2 auf, zwischen denen sich eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 befindet. Die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2 weisen jeweils eine Gasdiffusionsschicht 4 und eine auf der Gasdiffusionsschicht 4 gebildete katalytische Schicht 5 auf.

# DE 102 01 886 A 1

sche Schicht 5 auf und kommen mit der Polymerverbundelektrolytmembran 3 auf der zu der Membranschicht 5 näher liegenden Seite in Kontakt. Die Gasdiffusionsschichten 4 bestehen aus einem Kohlepapier 6 und einer Unterschicht 7. [0078] In dieser Membranelektrodenanordnung wird die Unterschicht 7 durch Beschichten von einer Seite des Kohlepapiers 6 mit einer Aufschlämung hergestellt, die beispielsweise durch Mischen von Russ und Polytetrafluorethylen (PTFE) bei einem vorgegebenen Gewichtsverhältnis, einheitliches Dispergieren derselben in Ethylenglycol oder einem ähnlichen organischen Lösungsmittel und Trocknenlassen der Aufschlämung hergestellt wird. Es sollte erwähnt werden, dass das Kohlepapier 6 auf der zu der Unterschicht 7 näher liegenden Seite einen Sauerstoffdurchtritt 1a für das Zuführen von Luft und anderen sauerstoffhaltigen Gasen an die Sauerstoffelektrode 1 und einen Brennstoffdurchtritt 2a für das Zuführen von Wasserstoff und anderen Brenngasen an die Brennstoffelektrode 2 aufweist. Die katalytische Schicht 5 wird hergestellt durch Mischen von beispielsweise Katalysatorpartikeln, die durch das Tragen von Platin auf Russ bei einem vorgegebenen Gewichtsverhältnis hergestellt wurden, Mischen zu einer einheitlichen Paste mittels eines ionenleitenden Bindemittels, Beschichten der Unterschicht 7 mit dieser Paste und Trocknen.

5

[0079] Die Membranelektrodenanordnung wird dann durch Heisspressen der Polymerverbundelektrolytmembran 3 zwischen den katalytischen Schichten 5 der Sauerstoffelektrode 1 und der Brennstoffelektrode 2 gebildet.

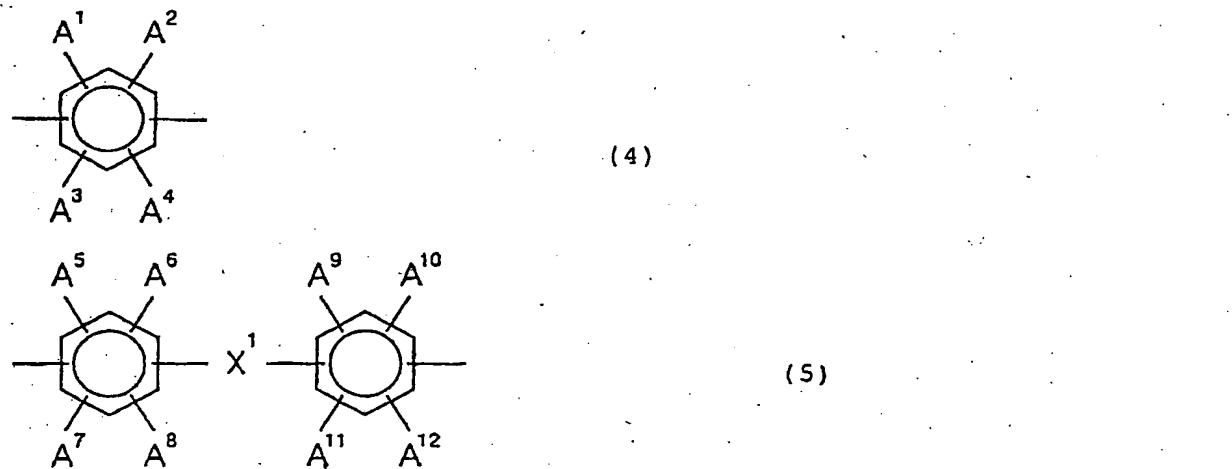
10

[0080] In der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Polymerelektrolytmembran 3 eine Polymerverbundelektrolytmembran, die eine Mischung aus wenigstens einem ersten Polymerelektrolyten und einem zweiten Polymerelektrolyten umfasst. Der erste Polymerelektrolyt ist ein sulfonierte Polyarylenpolymer, während der zweite ein Kohlenwasserstoffpolymerelektrolyt, jedoch kein sulfonierte Polyarylenpolymer, aus dem der erste Polymerelektrolyt besteht, ist.

15

[0081] Das Polyarylenpolymer umfasst wenigstens eine der durch die Formeln (4) und (5) dargestellten strukturellen Einheiten und kann ein Monopolymer oder ein Copolymer sein.

20



25

[0082] In Formel (4) oder Formel (5) kann C des aromatischen Rings teilweise durch N ersetzt sein. A<sup>1</sup>-A<sup>12</sup> sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend -F, -CN, -CHO, -COR, -CR=NR', -OR, -SR, -SO<sub>2</sub>R, -OCOR, -CO<sub>2</sub>R, -NRR', -N=CRR', -NRCOR', -CONRR' und -R und können gleich oder unterschiedlich sein. R und R' sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe, einer substituierten Alkylgruppe, einer Arylgruppe, einer substituierten Arylgruppe, einer Heteroarylgruppe und einer substituierten Heteroarylgruppe und können gleich oder unterschiedlich sein.

30

[0083] Beispiele für durch -R dargestellte Alkyl- oder substituierten Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, t-Butyl, Dodecanyl, Trifluormethyl, Perfluor-n-butyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Benzyl und 2-Phenoxyethyl. Beispiele für durch -R dargestellte Aryl- oder substituierte Arylgruppen umfassen Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, Naphthyl, Biphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-Fluorphenyl, 3-Carbomethoxyphenyl und 4-Carbomethoxyphenyl.

35

[0084] Beispiele für durch -COR dargestellte Ketongruppen umfassen Acetyl, Propionyl, t-Butylcarbonyl, 2-Ethylhexylcarbonyl, Phenylcarbonylbzoyl, Phenoxyphenylcarbonyl, 1-Naphthylcarbonyl, 2-Naphthylcarbonyl, Nicotinoyl, Isonicotinoyl, 4-Methylphenylcarbonyl, 2-Fluorphenylcarbonyl, 3-Fluorphenylcarbonyl und 4-Fluorphenylcarbonyl.

40

[0085] Beispiele für durch -CR=NR' dargestellte Iminogruppen umfassen Phenyl-N-methylinino, Methyl-N-methylinino und Phenyl-N-phenylimino.

45

[0086] Beispiel von durch -OR dargestellten Alkoxygruppen umfassen Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy und t-Butyloxy, während Beispiele für durch -OR dargestellte Aryloxygruppen Phenoxy, Naphthoxy, Phenylnaphthoxy und 4-Methylphenoxyethoxy umfassen.

50

[0087] Beispiele für durch -SR dargestellte Thioethergruppen umfassen Thiomethyl, Thiobutyl und Thiophenyl.

55

[0088] Beispiele für durch -SO<sub>2</sub>R dargestellte Sulfonylgruppen umfassen Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Phenylsulfonyl und Tolsylsulfonyl.

60

[0089] Beispiele für durch -OCOR dargestellte Estergruppen umfassen Phenylcarboxy, 4-Fluorcarboxy und 2-Ethylphenylcarboxy, während Beispiele für durch -CO<sub>2</sub>R dargestellte Estergruppen Methoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Phenoxy carbonyl, Naphthoxy carbonyl und Ethylcarboxy umfassen.

65

[0090] Beispiele für durch -NRR' dargestellte Aminogruppen umfassen Amino, Dimethylamino, Methylamino, Methylphenylamino und Phenylamino.

[0091] Beispiele für durch -NRCOR' dargestellte Amidogruppen umfassen N-Acetylarnino, N-Acetylphenylarnino, N-

Benzoylarnino und N-Benzoylmethylarnino.

[0092] Beispiele für durch -CONRR' dargestellte Aminocarbonylgruppen umfassen N,N-Dimethylaminocarbonyl, N-Butylaminocarbonyl, N-Phenylaminocarbonyl, N,N-Diphenylaminocarbonyl und N-Phenyl-N-methylaminocarbonyl.

[0093] Von den zuvor erwähnten Gruppen, sind A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup> vorzugsweise Acetyl, Benzoyl, Carbomethoxy, Formyl, Phenoxy, Phenoxybenzoyl oder Phenyl und insbesondere Phenoxybenzoyl.

[0094] Beispiel von X<sup>1</sup> in der strukturellen Einheit der Formel (5) umfassen -Z<sup>1</sup>-, -Z<sup>1</sup>-Ph- und -Ph-Z<sup>1</sup>-Ph-. Hierin stellt Ph eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe dar, während Z<sup>1</sup> eine bivalente Gruppe darstellt, ausgewählt aus -Ph-, -O-, -S-, -NR-, -O(CO)-, -O(CO<sub>2</sub>)-, -(CO)NH(CO)-, -NR(CO)-, Phthalimid, Pyromellitimid, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -P(O)R-, -CH<sub>2</sub>- und -CF<sub>2</sub>- und -CRR'-.

[0095] Beispiele für -Z<sup>1</sup>- umfassen Derivate von Bisphenyl A, wie Oxy-1,4-phenylen-2,2-isopropyliden-2,2-diyl-phenylen-oxycarbonyl und Derivate von Bisphenyl AF und anderen Biphenylen. Weitere Beispiele umfassen Hexafluoriso-propyliden-2,2-diyl und 2-Phenyl-1,1,1-trifluorethyliden-2,2-diyl.

[0096] Beispiele für -Ph-Z<sup>1</sup>-Ph- Ester und -Amiden umfassen: -(Phenylen-CONH-phenylen-NHCO)-phenylen-, -(Phenylen-CONH-phenylen)-, -(Phenylen-COO-phenylen-OCO)-phenylen-, -(Phenylen-carbonyl)-phenylen-, -(Phenylen-carbonyl-phenylen-oxo-phenylen carbonyl)-phenylen-.

[0097] Beispiele für -Ph-Z<sup>1</sup>-Ph- Verbindungen umfassen Polyamide, Polyarylate, Polyarylenoxide, Polycarbonate, Polydimethylsiloxane, Polyester, Polyetherketone, Polyphenylene, substituierte Polyphenylene, Polyphenylensulfide und Polystyrole.

[0098] Beispiele für Polyamide umfassen diejenigen, die als Ergebnis von normalen Kondensationsreaktionen zwischen 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, 4,4'-Methylenedianilin, 1,3-Phenylendiamin, 1,4-Phenylendiamin und anderen Diaminen einerseits und dibasischen Säuren, wie Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Bernsteinsäure, andererseits gebildet werden.

[0099] Beispiele für Polyarylate umfassen diejenigen, die aus Terephthalsäure oder Isophthalsäure einerseits und Diolen, wie Bisphenol A (2,2'-Isopropylidendiphenol), Resorcinol, Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl, andererseits gebildet werden.

[0100] Beispiele für Polyarylenoxide umfassen Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenoxid), Poly(oxy-2,3,5,6-tetrafluorophenyl) und Poly(oxy-2,6-pyridindiyi).

[0101] Beispiele für Polyester umfassen diejenigen, die als Ergebnis von normalen Kondensationsreaktionen zwischen Diolen, wie Ethylenglycol, 1,6-Hexanglycol, Hydrochinon, Propylenglycol und Resorcinol einerseits und dibasischen Säuren, wie Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Bernsteinsäure, andererseits gebildet werden.

[0102] Beispiele für Polyetherketone umfassen: (Oxy-1,4-phenylen-oxy-1,4-phenylen carbonyl-1,4-phenylen), Polyetheretherketon, Polyetherketon, Polyetherketonketon.

[0103] Diese Polyarylenpolymere können zu Polymerelektrolyten gemacht werden, indem wie benötigt Substitutionsgruppen mit einer Ionenaustauschfunktion in die Polymere, die gemäß dem oben beschriebenen Gerüst gebildet wurden, eingeführt werden. Im Falle der Polyarylenpolymere ist es besonders wünschenswert, dass sie sulfonierte sind, da sie dadurch gut als Ionenaustauschharze verwendet werden können. Bezuglich des Sulfonierungsverfahrens gibt es keine besondere Einschränkung und Polymere mit Sulfonsäuregruppen können synthetisiert werden, indem beispielsweise eine Sulfonsäuregruppe in ein Monomer eingeführt wird, das dann polymerisiert wird oder indem zuerst das Monomer polymerisiert wird und dann eine Sulfonsäuregruppe eingeführt wird.

[0104] Die Ionenaustauschkapazität der sulfonierten Polyarylenpolymere, die ein Anhaltspunkt für den Sulfonierungsgrad ist, liegt vorzugsweise im Bereich von 1,5–3,0 meq/g. Wenn sie geringer als 1,5 meq/g ist, ist die Ionenleitfähigkeit unbefriedigend. Wenn sie andererseits 3,0 meq/g übersteigt, weisen die Polymere eine ungenügende mechanische Festigkeit und eine geringe Beständigkeit gegenüber einer thermischen Zersetzung, hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit auf.

[0105] Die Ionenaustauschkapazität kann beispielsweise durch eine Messung auf die folgende Art und Weise bestimmt werden. Zunächst wird das sulfonierte Polyarylenpolymer für fünf Minuten in eine 2 mol/L wässrige Natriumchloridlösung eingetaucht, um die Protonen der Sulfonsäuregruppen durch Natrium zu ersetzen. Die Protonen, die als Folge in die Lösung abgegeben werden, werden mit einer bekannten Konzentration von Natriumhydroxid neutralisiert und titriert. Das Trockengewicht (W) des sulfonierten Polyarylenpolymers und die Menge von Protonen (H<sup>+</sup>) im Volumen (V) des Natriumhydroxids, das für die Neutralisation und die Titration benötigt wird, werden berechnet und die Ionenaustauschkapazität (meq/g) gemäß der Formel (6) bestimmt. Man beachte, dass Formel (6) ein Beispiel veranschaulicht, bei dem die Neutralisation und die Titration mit einer 0,05 mol/L wässrigen Lösung aus NaOH durchgeführt wurde.

$$\text{Ionenaustauschkapazität (meq/g)} = \frac{H^+ \times 10^{-3}}{W} \times 10^3 \quad (6)$$

[0106] Für die Polymerverbundelektrolytmembran 3 gibt es keine besondere Einschränkung hinsichtlich des zweiten Polymerelektrolyten, der mit dem ersten gemischt ist. Hinsichtlich dem Verringern der Starrheit jedoch, die durch die relativ starre Struktur des sulfonierten Polyarylenpolymers, das den ersten Polymerelektrolyten bildet, verursacht wird und dem Verbessern der Adhäsion an die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2, ist es bevorzugt, dass der zweite Polymerelektrolyt eine hochflexible Struktur aufweist. Der zweite Polymerelektrolyt kann auf die gleiche Art und Weise sulfoniert werden wie der erste.

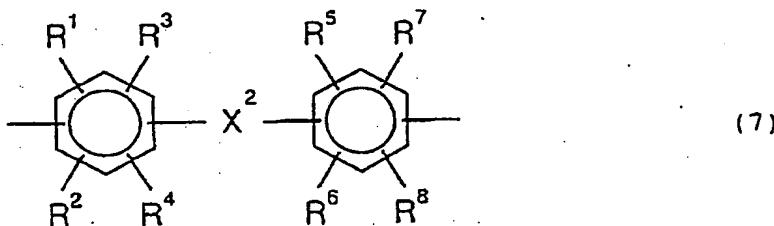
[0107] Für die Polymerverbundelektrolytmembran 3 ist es wünschenswert, dass der Sulfonatgehalt des ersten Polymerelektrolyten 50–95 Gew.-% und derjenige des zweiten Polymerelektrolytsulfonats 5–50 Gew.-% beträgt. Wenn der Sulfonatgehalt des ersten Polymerelektrolyten weniger als 50 Gew.-% und derjenige des zweiten Polymerelektrolyten mehr als 50 Gew.-% beträgt, kann die Polymerverbundelektrolytmembran 3 eine ungenügende Ionenleitfähigkeit aufweisen und es kann sich als unmöglich erweisen, eine ausreichende thermische und chemische Beständigkeit zu erreichen. Wenn andererseits der Sulfonatgehalt des ersten Polymerelektrolyten mehr als 95 Gew.-% und derjenige des zweiten Polymerelektrolyten weniger als 5 Gew.-% beträgt, kann die Starrheit des sulfonierten Polyarylenpolymers, das den

ersten Polymerelektrolyten bildet, dazu führen, dass die Polymerverbundelektrolytmembran 3 nicht genügend biegsam ist und es kann sich als unmöglich herausstellen, eine ausreichende Adhäsion an die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2 zu erreichen.

[0108] Für die Polymerverbundelektrolytmembran 3 ist es mehr bevorzugt, dass der Sulfonatgehalt des ersten Polymerelektrolyten 60–95 Gew.-% und derjenige des zweiten Polymerelektrolytsulfonats 5–40 Gew.-% beträgt. Es ist noch mehr bevorzugt, dass der Sulfonatgehalt des ersten Polymerelektrolyten 70–95 Gew.-% und derjenige des zweiten Polymerelektrolytsulfonats 10–30 Gew.-% beträgt.

[0109] Um für eine noch bessere Adhäsion an die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2 zu sorgen, ist es für den ersten Polymerelektrolyten in der Polymerverbundelektrolytmembran 3 wünschenswert, ein sulfonierte Polyarylenpolymer zu sein, das eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit A" bezeichnet) und eine ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit B" bezeichnet) umfasst.

[0110] Beispiele für die Einheit A, welche den ersten Polymerelektrolyten bildet, umfassen wenigstens eine der durch die folgende allgemeine Formel (7) dargestellten aromatischen Verbindungseinheiten:



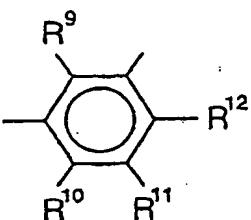
[0111] Beispiele für  $-X^2-$  in der allgemeinen Formel (7) umfassen wenigstens eine bivalente elektronenanziehende Gruppe, ausgewählt aus  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-(CF_2)_p-$  (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und vorzugsweise zwischen 2 und 8 liegt),  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-COO-$ ,  $-SO-$  und  $-SO_2-$ . Man beachte, dass mit einer elektronenanziehenden Gruppe eine Gruppe mit einer Hammett-Substitutionskonstanten von wenigstens 0,06 an der m-Position der Phenylgruppe und wenigstens 0,01 an der p-Position gemeint ist.

[0112] In Formel (7) können  $R^1-R^8$  Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylgruppen, halogenierte Alkylgruppen, Arylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Allylgruppen sein. Beispiele für Halogenatome umfassen Fluratome, für Alkylgruppen Methyl- und Ethylgruppen, für halogenierte Alkylgruppen Trifluormethyl- und Pentafluorethylgruppen, für Allylgruppen eine Propenylgruppe und für Arylgruppen Phenyl- und Pentafluorphenylgruppen.  $R^1-R^8$  können selbst Fluoratome oder Fluoratom-enthaltende Gruppen sein. Um die Herstellungskosten zu verringern, ist es wünschenswert, dass sie nicht Fluoratome als solche oder Fluoratom-enthaltende Gruppen sind.

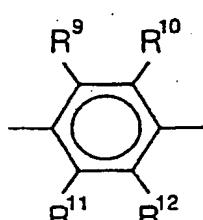
[0113] Die Einheit A kann auch in Form von verschiedenen Verknüpfungen vorliegen, umfassend Einheit A als -Einheit A-O-Einheit A- oder -Einheit A-O-Einheit A-O-Einheit A-, wobei mehrere Einheiten A über mindestens eine Etherbindung miteinander verbunden sind.

[0114] Das Einführen einer Etherbindung kann die Flexibilität des resultierenden Polymers erhöhen.

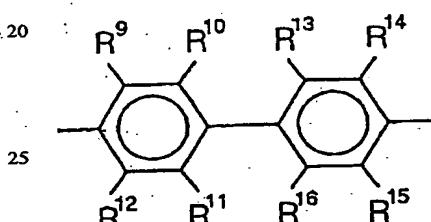
[0115] Beispiele für die Einheit B in der Struktur des ersten Polymerelektrolyten umfassen wenigstens eine der durch die allgemeinen Formeln (8)–(10) dargestellten aromatischen Verbindungseinheiten.



(8)



(9)



(10)

[0116] R<sup>9</sup>-R<sup>16</sup> sind entweder gleich oder unterschiedlich und können Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylgruppen, halogenierte Alkylgruppen, Arylgruppen oder monovalente organische Gruppen, umfassend funktionelle Gruppen, welche die Polyylen-erzeugenden Polymerisationsreaktionen nicht inhibieren, sein.

[0117] Beispiele für Halogenatome umfassen Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodatome, für Alkylgruppen Methyl- oder Ethylgruppen, für halogenierte Alkylgruppen Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Perfluorethyl-, Perfluorpropyl-, Perfluorbutyl- und Perfluorpentylgruppen, für Allylgruppen eine Propenylgruppe und für Arylgruppen Phenyl- und Pentafluorphenylgruppen.

[0118] Beispiele für monovalente organische Gruppen, umfassend funktionelle Gruppen, welche die Polyarylen-erzeugenden Polymerisationsreaktionen nicht inhibieren, umfassen Aryloxy-, Aryloxo-, Arylthiocarbonyl-, Aryloxycarbonyl-, Arylthio- und Arylsulfongruppen. Die organischen Gruppen können monovalente organische Gruppen sein, umfassend zwei oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Aryloxyaryloxo-, Aryloxyarylsulfon- und Arylthioaryloxo gruppen. Des weiteren können die obigen Arylgruppen durch Alkyl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen ersetzt werden.

[0119] Der Anteil der Einheit A im ersten Polymerelektrolyten beträgt 5–70 Mol-%, vorzugsweise 7–50 Mol-%, während der Anteil der Einheit B 30–95 Mol-%, vorzugsweise 50–93 Mol-%, beträgt. Wenn der Anteil der Einheit A weniger als 5 Mol-% und derjenige der Einheit B mehr als 95 Mol-% beträgt, ist es nicht möglich, dem ersten Polymerelektrolyten eine ausreichende Flexibilität zu verleihen. Wenn andererseits der Anteil der Einheit A mehr als 70 Mol-% und derjenige der Einheit B weniger als 30 Mol-% beträgt, ist die Menge der Sulfonsäuregruppen, die durch Sulfonierung nach der Polymerisation eingeführt werden, unzureichend, um die gewünschte Protonenleitfähigkeit sicherzustellen.

nach der Polymerisation eingeführt werden, unzureichend, um die gewünschte Protonenleitfähigkeit sicherzustellen.

[0120] Als Nächstes kann das sulfonierte Polyarylenpolymer, welches den ersten Polymerelektrolyten bildet, synthetisiert werden durch Copolymerisieren eines Monomers, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit A), die durch die allgemeine Formel (7) dargestellt ist (im Folgenden als "Monomer A" abgekürzt), entspricht, mit wenigstens einem Monomer, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit B), ausgewählt aus der durch die allgemeinen Formeln (8)–(10) dargestellten Gruppe (im Folgenden als "Monomer B" abgekürzt), entspricht, in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend eine Übergangsmetallverbindung und anschliessendes Verwenden eines Sulfonierungsmittels, um das resultierende Copolymer zu sulfonieren.

[0121] Beispiele für das Monomier A umfassen aromatische Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (7) dargestellt sind.

[0122] Hierin sind  $X^2$  und  $R'-R^8$  gleich wie in der allgemeinen Formel (7).  $R-R'$  kann gleich oder unterschiedlich sein und sind Halogenatome, die nicht Fluoratome sind oder Gruppen, die durch  $-OSO_2Z^2$  dargestellt sind.  $Z^2$  ist eine Alkylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe oder Arylgruppe.

[0123] Beispiele für Halogenatome umfassen Chlor, Brom und Iod. Beispiele für Alkylgruppen umfassen Methyl- und Ethylgruppen. Beispiele für halogenierten Alkylgruppen sind Trifluormethylgruppen, während Beispiele für Arylgruppen Phenyl- und p-Tolylgruppen umfassen.

[1024] Spezielle Beispiele des durch die allgemeine Formel (7) dargestellten Monomers A umfassen:

[0124] Spezielle Beispiele des durch die allgemeine Formel (V) definierten Stoffes sind:  
4,4'-Dichlorbenzophenon,  
2,4'-Dichlorbenzophenon,

65 3,3'-Dichlorobenzophenon,  
4,4'-Dibromobenzophenon,

**2,4'-Dibromobenzophenon,  
3,3'-Dibromobenzophenon,**

DE 102 01 886 A 1

4,4'-Diodbenzophenon,		
2,4'-Diodbenzophenon,		
3,3'-Diodbenzophenon,		
Bis(4-Trifluormethylsulfonyloxyphenyl)keton,		
Bis(3-Trifluormethylsulfonyloxyphenyl)keton,		5
4,4'-Dichlorbenzanilid,		
3,3'-Dichlorbenzanilid,		
3,4'-Dichlorbenzanilid,		
4,4'-Dibrombenzanilid,		10
3,3'-Dibrombenzanilid,		
3,4'-Dibrombenzanilid,		
4,4'-Diiodbenzanilid,		
3,3'-Diiodbenzanilid,		
3,4'-Diiodbenzanilid,		
Bis(chlorphenyl)difluormethan,		15
Bis(chlorphenyl)tetrafluorethan,		
Bis(chlorphenyl)hexafluorpropan,		
Bis(chlorphenyl)octafluorbutan,		
Bis(chlorphenyl)decafluorpentan,		
Bis(chlorphenyl)dodecafluorhexan,		20
Bis(chlorphenyl)tetradecafluorheptan,		
Bis(chlorphenyl)hexadecafluoroctan,		
Bis(chlorphenyl)octadecafluornonan,		
Bis(chlorphenyl)eicosafuordecan,		
Bis(bromphenyl)difluormethan,		
Bis(bromphenyl)tetrafluorethan,		25
Bis(bromphenyl)hexafluorpropan,		
Bis(bromphenyl)octafluorbutan,		
Bis(bromphenyl)decafluorpentan,		
Bis(bromphenyl)dodecafluorhexan,		
Bis(bromphenyl)tetradecafluorheptan,		30
Bis(bromphenyl)hexadecafluoroctan,		
Bis(bromphenyl)octadecafluornonan,		
Bis(bromphenyl)eicosafuordecan,		
Bis(iodphenyl)difluormethan,		
Bis(iodphenyl)tetrafluorethan,		35
Bis(iodphényl)hexafluorpropan,		
Bis(iodphenyl)octafluorbutan,		
Bis(iodphenyl)decafluorpentan,		
Bis(iodphenyl)dodecafluorhexan,		
Bis(iodphenyl)tetradecafluorheptan,		40
Bis(iodphenyl)hexadecafluoroctan,		
Bis(iodphenyl)octadecafluornonan,		
Bis(iodphenyl)eicosafuordodecan,		
2,2-Bis(4-chlorphenyl)hexafluorpropan,		45
2,2-Bis(3-chlorphenyl)hexafluorpropan,		
2,2-Bis(4-bromphenyl)hexafluorpropan,		
2,2-Bis(3-bromphenyl)hexafluorpropan,		
2,2-Bis(4-iodphenyl)hexafluorpropan,		50
2,2-Bis(3-iodphenyl)hexafluorpropan,		
Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)hexafluorpropan,		
Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)hexafluorpropan,		
4-Chlorbenzoësäure-4-chlorphenyl,		
4-Chlorbenzoësäure-3-chlorphenyl,		
3-Chlorbenzoësäure-3-chlorphenyl,		55
3-Chlorbenzoësäure-4-chlorphenyl,		
4-Brombenzoësäure-4-bromphenyl,		
4-Brombenzoësäure-3-bromphenyl,		
3-Brombenzoësäure-3-bromphenyl,		
3-Brombenzoësäure-4-bromphenyl,		60
Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid,		
Bis(3-chlorphenyl)sulfoxid,		
Bis(4-bromphenyl)sulfoxid,		
Bis(3-bromphenyl)sulfoxid,		
Bis(4-iodphenyl)sulfoxid,		65
Bis(3-iodphenyl)sulfoxid,		
Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)sulfoxid,		
Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)sulfoxid,		

Bis(4-chlorphenyl)sulfon,  
 Bis(3-chlorphenyl)sulfon,  
 Bis(4-bromphenyl)sulfon,  
 Bis(3-bromphenyl)sulfon,  
 5 Bis(4-iodphenyl)sulfon,  
 Bis(3-iodphenyl)sulfon,  
 Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)sulfon,  
 Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)sulfon.

[0125] Spezielle Beispiele des Monomers A mit der Struktur -Einheit A-O-Einheit A umfassen:

- 10 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-chlorbenzoyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-brombenzoyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-brombenzoyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-iodbenzoyl)diphenylether,
- 15 4,4'-Bis(3-iodbenzoyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,
- 20 4,4'-Bis(4-chlorbenzoylamino)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-chlorbenzoylamino)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-chlorbenzoylamino)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-chlorbenzoylamino)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-brombenzoylamino)diphenylether,
- 25 3,4'-Bis(4-brombenzoylamino)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-brombenzoylamino)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-brombenzoylamino)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-iodbenzoylamino)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-iodbenzoylamino)diphenylether,
- 30 4,4'-Bis(3-iodbenzoylamino)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-iodbenzoylamino)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,
- 35 3,4'-Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-methylsulfonyloxyphenyl)diphenylether,
- 40 4,4'-Bis(4-chlorphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-chlorphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-chlorphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-chlorphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-bromphenylsulfonyl)diphenylether,
- 45 3,4'-Bis(4-bromphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-bromphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-bromphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-iodphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-iodphenylsulfonyl)diphenylether,
- 50 50 4,4'-Bis(3-iodphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-iodphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-trifluormethylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,
- 55 55 3,4'-Bis(3-trifluormethylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(4-methylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(4-methylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 4,4'-Bis(3-methylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,  
 3,4'-Bis(3-methylsulfonyloxyphenylsulfonyl)diphenylether,
- 60 60 4,4'-Bis(4-chlorphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 3,4'-Bis(4-chlorphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 4,4'-Bis(3-chlorphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 3,4'-Bis(3-chlorphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 4,4'-Bis(4-bromphenyl)diphenyletherdicarboxylat,
- 65 65 3,4'-Bis(4-bromphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 4,4'-Bis(3-bromphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 3,4'-Bis(3-bromphenyl)diphenyletherdicarboxylat,  
 4,4'-Bis(4-iodphenyl)diphenyletherdicarboxylat,

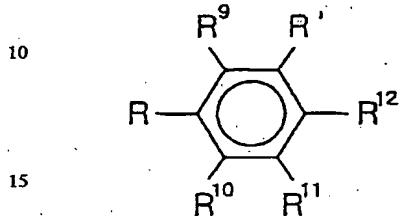
DE 102 01 886 A 1

DE 102 01 886 A 1

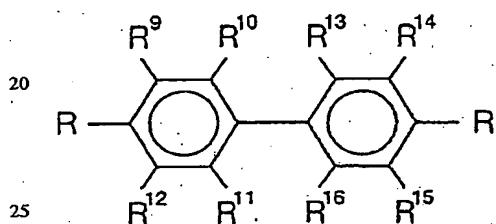
4,4'-Bis[(3-methylsulfonyloxyphenyl)octafluorbutyl]diphenylether,  
 4,4'-Bis[(4-methylsulfonyloxyphenyl)decafluorpentyl]diphenylether,  
 4,4'-Bis[(3-methylsulfonyloxyphenyl)decafluorpentyl]diphenylether

[0126] Das Monomer A kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

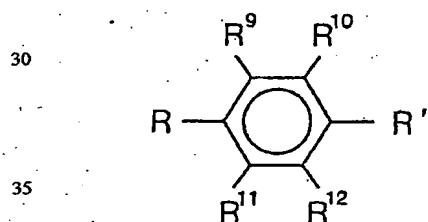
[0127] Beispiele für das Monomer B umfassen die durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen.



(8)'



(9)'



(10)'

[0128] Hierin sind R<sup>9</sup>-R<sup>16</sup> gleich wie in den allgemeinen Formeln (8)-(10) und R-R' sind gleich wie in der allgemeinen Formel (7)'.

[0129] Spezielle Beispiele für das durch die allgemeine Formel (8)' dargestellte Monomer B umfassen:

m-Dichlorbenzol,  
 m-Dibrombenzol,  
 m-Diiodbenzol,  
 m-Dimethylsulfonyloxybenzol,

45 2,4-Dichlortoluol,  
 2,4-Dibromtoluol,  
 2,4-Diiodtoluol,  
 3,5-Dichlortoluol,  
 3,5-Dibromtoluol,  
 50 3,5-Diiodtoluol,  
 2,6-Dichlortoluol,  
 2,6-Dibromtoluol,  
 2,6-Diiodtoluol,

55 3,5-Dimethylsulfonyloxytoluol,  
 2,6-Dimethylsulfonyloxytoluol,  
 2,4-Dichlorbenzotrifluorid,  
 2,4-Dibrombenzotrifluorid,  
 2,4-Diiodbenzotrifluorid,  
 3,5-Dichlorbenzotrifluorid,  
 60 3,5-Dibrombenzotrifluorid,  
 3,5-Diiodbenzotrifluorid,  
 1,3-Dibrom-2,4,5,6-tetrafluorbenzol.

[0130] Spezielle Beispiele für das durch die allgemeine Formel (9)' dargestellte Monomer B umfassen:  
 4'-Phenoxy-2,4-dichlorbenzophenon,

65 2,5-Dichlor-4'-phenoxybenzophenon,  
 p-Dichlorbenzol,  
 p-Dibrombenzol,  
 p-Diiodbenzol,

p-Dimethylsulfonyloxybenzol,  
 2,5-Dichlortoluol,  
 2,5-Dibromtoluol,  
 2,5-Diiodtoluol,  
 2,5-Dimethylsulfonyloxybenzol,  
 2,5-Dichlor-p-xylol,  
 2,5-Dibrom-p-xylol,  
 2,5-Diiod-p-xylol,  
 2,5-Dichlorbenzotrifluorid,  
 2,5-Dibrombenzotrifluorid,  
 2,5-Diiodbenzotrifluorid,  
 1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetrafluorbenzol,  
 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol,  
 1,4-Diiod-2,3,5,6-tetrafluorbenzol.

[0131] Spezielle Beispiele für das durch die allgemeine Formel (10)' dargestellte Monomer B umfassen:

4,4'-Dibrombiphenyl,  
 4,4'-Diiodbiphenyl,  
 4,4'-Dimethylsulfonyloxybiphenyl,  
 4,4'-Dimethylsulfonyloxy-3,3'-dipropenylbiphenyl,  
 4,4'-Dimethylsulfonyloxy-3,3'-dimethylbiphenyl,  
 4,4'-Dimethylsulfonyloxy-3,3'-difluorobiphenyl,  
 4,4'-Dimethylsulfonyloxy-3,3',5,5'-tetrafluorobiphenyl,  
 4,4'-Dibromoctafluorobiphenyl.

[0132] Das Monomer B kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

[0133] Von den Beispielen für das durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellte Monomer B sind aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in dem Lösungsmittel, das für die Polymerisationsreaktion mit dem Monomer A verwendet wurde und der darausfolgenden leichten Polymerisation Dichlorbenzoësäurederivate, wie 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxy-2,4-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxyphenyl-2,5-dichlorbenzoat und 4'-Phenoxyphenyl-2,4-dichlorbenzoat am meisten bevorzugt. Von diesen ist 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon am meisten bevorzugt, da es die Herstellung eines mechanisch widerstandsfähigen Polymerelektrolyten mit überlegenen Eigenschaften bezüglich der Kriechfestigkeit ermöglicht, insbesondere wenn es mit dem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A copolymerisiert wird.

[0134] Das Copolymerisationsverhältnis von wenigstens einem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A und wenigstens einem Monomer B, ausgewählt aus der Gruppe der durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen ist dasselbe wie dasjenige der Einheiten A und B. Das heisst, dass die verwendete Menge des Monomers A 5-70 Mol-% und vorzugsweise 7-50 Mol-% beträgt, während diejenige des Monomers B 30-95 Gew.-% und vorzugsweise 50-93 Gew.-% beträgt. Wenn jedoch die Einheit A über eine Etherbindung miteinander verbunden ist, beträgt der Anteil von -Einheit A-O-Einheit A 3-40 Mol-% und vorzugsweise 5-35 Mol-%.

[0135] Wenn die durch die allgemeine Formel (8)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0136] Wenn die durch die allgemeine Formel (9)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht weniger als 10 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht weniger als 20 Mol-% ausmacht.

[0137] Wenn die durch die allgemeine Formel (10)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0138] Der Katalysator, der bei der Herstellung von Polyarylenpolymeren durch Copolymerisieren der Monomere A und B verwendet wird, ist ein Katalysatorsystem, umfassend ein Übergangsmetallsalz, wobei die wesentlichen Komponenten davon das Übergangsmetallsalz, ein Ligand und ein Reduktionsmittel sind. Das Übergangsmetallsalz und der Ligand können durch ein Übergangsmetall oder ein Salz davon mit einem bereits gebundenen Liganden ersetzt werden und die zuvor beschriebenen "Salze" können mit dem Ziel, die Polymerisationsrate zu erhöhen, zugegeben werden.

[0139] Hierin umfassen Beispiele für Übergangsmetallsalze Nickelverbindungen, wie Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickeliodid und Nickelacetylacetonat, Palladiumverbindungen, wie Palladiumchlorid, Palladiumbromid und Palladiumiodid, Eisenverbindungen, wie Eisenchlorid, Eisenbromid und Eiseniodid und Cobaltverbindungen, wie Cobaltchlorid, Cobaltbromid und Cobaltiodid.

[0140] Beispiele für Liganden umfassen Triphenylphosphin, 2,2'-Bipyridin, 1,5-Cyclooctadien und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan.

[0141] Beispiele für Reduktionsmittel umfassen Eisen, Zink, Mangan, Aluminium, Magnesium, Natrium und Calcium. Diese Reduktionsmittel können weiter aktiviert werden, indem sie mit organischen oder anderen Säuren in Kontakt gebracht werden.

[0142] Beispiele für Übergangsmetalle oder Salze davon, die bereits einen gebundenen Liganden enthalten, umfassen: Bis(triphenylphosphin)nickelchlorid,  
 Bis(triphenylphosphin)nickelbromid,

Bis(triphenylphosphin)nickeliodid,  
 Bis(triphenylphosphin)nickelnitrat,  
 (2,2'-Bipyridin)nickelchlorid,  
 (2,2'-Bipyridin)nickelbromid,  
 5 (2,2'-Bipyridin)nickeliodid,  
 (2,2'-Bipyridin)nickelnitrat,  
 Bis(1,5-cyclooctadien)nickel,  
 Tetrakis(triphenylphosphin)nickel,  
 Tetrakis(triphenylphosphite)nickel,  
 10 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium.

[0143] Beispiele für Salze, die zu dem Katalysatorsystem zugegeben werden können, um die Polymerisationsrate zu verbessern, umfassen Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumiodid, Natriumsulfat und andere Natriumverbindungen, Kaliumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid, Kaliumsulfat und andere Kaliumverbindungen zusammen mit Tetraethylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumiodid, Tetraethylammoniumsulfat und ähnlichen Ammoniumverbindungen.

[0144] In dem Katalysatorsystem beträgt die Menge von Übergangsmetallsalzen oder von Übergangsmetallen oder Salzen davon mit bereits gebundenen Liganden üblicherweise 0,0001–10 Mol und vorzugsweise 0,01–0,5 Mol pro 1 Mol der Summe der durch die allgemeinen Formeln (7)'–(10)' dargestellten Monomere A und B. Wenn sie weniger als 0,001 Mol beträgt, kann die Polymerisationsreaktion nicht zufriedenstellend ablaufen. Wenn sie andererseits mehr als 20 10 Mol beträgt, kann das Molekulargewicht des resultierenden Polyarylenpolymers nicht gross genug sein.

[0145] Die Ligandmenge im Katalysatorsystem in Bezug auf das Übergangsmetall oder Salz davon beträgt üblicherweise 0,1–100 Mol und vorzugsweise 1,0–10 Mol, pro 1 Mol des Übergangsmetalls oder Salzes davon. Wenn sie weniger als 0,1 Mol beträgt, kann die Polymerisationsaktivität ungenügend sein. Wenn sie andererseits mehr als 100 Mol beträgt, kann das Molekulargewicht des resultierenden Polyarylenpolymers nicht gross genug sein.

[0146] Die Menge von Reduktionsmittel im Katalysatorsystem beträgt üblicherweise 0,1–100 Mol und vorzugsweise 1–10 Mol, pro 1 Mol der Summe der durch die allgemeinen Formeln (7)'–(10)' dargestellten Monomere A und B. Wenn sie weniger als 0,1 Mol beträgt, kann die Polymerisationsreaktion nicht zufriedenstellend ablaufen. Wenn sie andererseits mehr als 100 Mol beträgt, kann es schwierig werden, das resultierende Polyarylenpolymer zu reinigen.

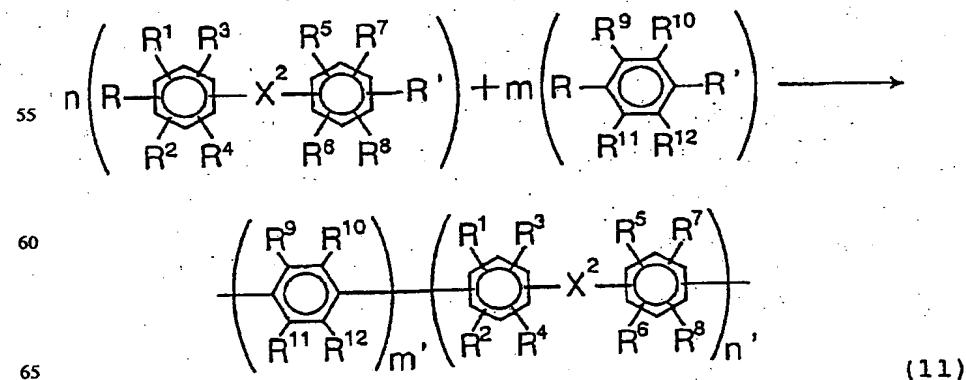
[0147] Die in das Katalysatorsystem zugegebene Menge von Salzen, um die Polymerisationsrate zu verbessern, beträgt üblicherweise 0,001–100 Mol und vorzugsweise 0,01–1 Mol, pro 1 Mol der Summe der durch die allgemeinen Formeln (7)'–(10)' dargestellten Monomere A und B. Wenn sie weniger als 0,001 Mol beträgt, ist es möglich, dass die Polymerisationsrate ungenügend erhöht wird. Wenn sie andererseits mehr als 100 Mol beträgt, kann es schwierig werden, das resultierende Polyarylenpolymer zu reinigen.

[0148] Beispiele für ein Polymerisationslösungsmittel umfassen Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Dimethylsulfoxid, 35 N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, gamma-Butyrolacton und gamma-Butyrolactam. Der Polymerisationskatalysator wird vorzugsweise vor der Verwendung gut getrocknet. Die Gesamtkonzentration der durch die allgemeinen Formeln (7)'–(10)' dargestellten Monomere A und B innerhalb des Polymerisationskatalysators beträgt üblicherweise 1–90 Gew.-% und vorzugsweise 5–40 Gew.-%. Die Polymerisationstemperatur beträgt üblicherweise 0–200°C und vorzugsweise 50–80°C. Die Polymerisationsdauer beträgt üblicherweise 0,5–100 Stunden und vorzugsweise 1–40 Stunden.

[0149] Das massegemittelte Molekulargewicht des Polyarylenpolymers, wie Polystyrol, beträgt 1000–1000000 und vorzugsweise 1500–200000.

[0150] Die Struktur des Polyarylenpolymers kann beispielsweise aufgrund der C–O–C-Absorption bei 1230–1250 cm<sup>-1</sup> und der C=O–Absorption bei 1640–1660 cm<sup>-1</sup> in Infrarotspektren oder alternativ dazu aufgrund von aromatischen Protonenpeaks bei 6,8–8,0 ppm in magnetischen Kernresonanzspektren (1H NMR) bestätigt werden.

[0151] Beispielsweise kann die Reaktionsformel, wenn ein durch die allgemeine Formel (7)' dargestelltes Monomer A und ein durch die allgemeine Formel (9)' dargestelltes Monomer B verwendet werden, um ein Polymer, umfassend sich wiederholende strukturellen Einheiten (ohne Sulfonsäuregruppen), dargestellt durch die allgemeinen Formeln (7) und (9), herzustellen, durch die Formel (11) dargestellt werden.



[0152] Wobei n und m ganzzahlig sind und  $n \geq 1$  beziehungsweise  $m \geq j$ ,  $n'$  und  $m'$  ganzzahlig sind und  $n' \geq 0$  bezie-

hungswise  $m' \geq 0$  und  $n \geq n'$ ,  $m \geq m'$ .

[0153] Man beachte, dass Formel (11) ein statistisches Copolymer darstellt, das durch Copolymerisieren einer sich wiederholenden strukturellen Einheit, die durch die allgemeine Formel (7) dargestellt ist mit einer, die durch die Strukturformel (9) dargestellt ist, in einem Verhältnis von  $m' : n'$  gebildet wurde und nicht für ein Blockcopolymer aus  $m'$  sich wiederholenden strukturellen Einheiten, dargestellt durch die allgemeine Formel (7) und  $n'$  sich wiederholenden strukturellen Einheiten, dargestellt durch die Strukturformel (9), steht.

[0154] Als nächstes kann das Polyarylenpolymer durch Reagieren mit Schwefelsäureanhydrid, rauchender Schwefelsäure, Chlorschwefelsäure, Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfit oder einem ähnlichen Sulfonierungsmittel unter den bekannten Bedingungen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels sulfoniert werden. Beispiele für Lösungsmittel, die für die Sulfonierung verwendet werden, umfassen nicht nur Kohlenwasserstofflösungenmittel, wie n-HeXan, Etherlösungenmittel, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan und nicht protonenhaltige polare Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sondern auch halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethan, Dichlorethan, Chloroform und Methylenechlorid.

[0155] Es gibt keine besondere Einschränkung hinsichtlich der Reaktionstemperatur der Sulfonierung, sie beträgt jedoch üblicherweise -50-200°C und vorzugsweise -10-100°C. Die Zeitspanne der Sulfonierung beträgt üblicherweise 0,5-1000 Stunden und vorzugsweise 1-200 Stunden.

[0156] Die Anzahl von Sulfonsäuregruppen in dem durch Sulfonierung erzeugten sulfonierte Polyarylenpolymer beträgt üblicherweise 0,05-2 und vorzugsweise 0,3-1,5 für jede polymerbildende Einheit B. Wenn die Anzahl geringer als 0,05 ist, ist die Protonenleitfähigkeit der resultierenden sulfonierte Polyarylenpolymere ungenügend. Wenn sie andererseits mehr als zwei beträgt, führt die erhöhte Hydrophilie zu einem wasserlöslichen Polymer und selbst wenn dies nicht der Fall sein sollte, wird es eine geringe Beständigkeit gegenüber heissem Wasser aufweisen.

[0157] Das sulfonierte Polyarylenpolymer ist am besten für eine Polymerelektrolytmembran einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle geeignet, wenn die Einheit A eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur und die Einheit B eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur ist. In diesem Fall ist es wünschenswert, dass die Einheit A 7-35 Mol-% ausmacht und die Einheit B 65-93 Mol-% ausmacht. Am geeignetesten macht die Einheit A 8-30 Mol-% und die Einheit B 70-92 Mol-% aus. Es ist wünschenswert, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer vorzugsweise eine Ionenaustauschkapazität von 1,5-3,0 meq/g und vorzugsweise 1,8-3,0 meq/g aufweist. Die Ionenaustauschkapazität kann leicht eingestellt werden, indem das Molverhältnis der Einheiten A und B variiert wird, um die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das sulfonierte Polyarylenpolymer eingeführt werden, zu verändern.

[0158] Die Struktur des Polyarylenpolymers kann beispielsweise aufgrund der S=O-Absorption bei 1030-1045 cm<sup>-1</sup> und 1160-1190 cm<sup>-1</sup>, der C-O-C-Absorption bei 1130-1250 cm<sup>-1</sup>, der C=O-Absorption bei 1640-1660 cm<sup>-1</sup> in Infrarotspektren oder aufgrund von aromatischen Protonenpeaks bei 6,8-8,0 ppm in magnetischen Kernresonanzspektren (1H NMR) bestätigt werden. Des Weiteren ist es möglich, die Menge von Sulfonsäuregruppen durch Neutralisieren und Titrieren der Sulfonsäuregruppen oder durch Elementaranalyse zu bestimmen.

[0159] Das sulfonierte Polyarylenpolymer, das den ersten Polymerelektrolyten bildet, weist einen hohen Protonenleitfähigkeitsgrad über einen breiten Temperaturbereich auf und weist hervorragende Eigenschaften bezüglich der Kriechfestigkeit, der mechanischen Beständigkeit im Allgemeinen und der Beständigkeit gegenüber heissem Wasser auf. Des Weiteren führt die Tatsache, dass es die Einheit A, dargestellt durch die allgemeine Formel (7), im oben angegebenen Bereich umfasst, zu einer Flexibilität, die eine ausgezeichnete Adhäsion an die Elektroden der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle ermöglicht, selbst wenn es mit einem beliebigen zweiten Polymerelektrolyten gemischt wird, um eine Polymerverbundelektrolytmembran zu bilden.

[0160] In der vorliegenden Ausführungsform ist das sulfonierte Polyarylenpolymer des ersten Polymerelektrolyten jedoch mit einem zweiten Polymerelektrolyten, der von sich aus flexibel ist, gemischt, wodurch es möglich wird, eine Polymerverbundelektrolytmembran herzustellen, die sogar noch überlegene Adhäsionseigenschaften gegenüber den Elektroden der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle aufweist.

[0161] Es ist wünschenswert, dass der zweite Polymerelektrolyt ein sulfonierte Polyetherpolymerelektrolyt oder ein sulfonierte Polythioetherpolymerelektrolyt ist. Eine Beimischung eines flexiblen zweiten Polymerelektrolyten dieser Art ermöglicht es, die Starrheit des sulfonierten Polyarylenpolymers, das den ersten Polymerelektrolyten bildet, noch weiter zu vermindern. Des Weiteren umfasst der zweite Polymerelektrolyt aufgrund von Kostenüberlegungen vorzugsweise keine Perfluoralkylenstruktur.

[0162] Mit der Bezeichnung Polyetherpolymer ist hierin eine hochmolekulare Verbindung mit einer -O- oder ähnlichen Gruppe in der Hauptkette in einem Verhältnis von wenigstens 0,5 pro Phenylengruppe gemeint. Beispiele umfassen sich wiederholende Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Ph-O-,
- Ph-O-Ph-CO-,
- Ph-O-Ph-O-Ph-CO-,
- Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-,
- Ph-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-Ph-CO-,
- Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-,
- Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-CO- (wobei -Ph- -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- bedeutet)

entweder einzeln oder in Kombination mit anderen aromatischen Verbindungseinheiten.

[0163] Mit der Bezeichnung Polysulfidpolymere sind hochmolekulare Verbindungen, bei denen ein -O- eines Polyetherpolymers durch -S- substituiert ist, gemeint.

[0164] Zusätzlich zu den Polyether- und Polysulfidpolymeren ist es auch möglich, hochmolekulare Verbindungen mit -CO-, -CONH-, -COO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- und ähnlichen Gruppen in ihren Hauptketten als hochmolekulare Verbindungen, welche den zweiten Polymerelektrolyten bilden, zu verwenden.

[0165] Spezielle Beispiele solcher hochmolekularer Verbindungen umfassen ein Polyetheretherketon (PEEK), ein Polyethersulfon (PES), ein Polysulfon (PSF), ein Polyetherimid (PEI), ein Polyphenylensulfid (PBS), ein Polyphenylenoxid (PPO) und ähnliche Verbindungen. Ein Polyphenylenoxid, ein Polyetheretherketon, ein Polyethersulfon oder ein Polyphenylensulfid sind besonders bevorzugt. Diese hochmolekularen Verbindungen können durch dasselbe Verfahren, wie dasjenige für den ersten Polymerelektrolyten, sulfoniert werden.

[0166] Im zweiten Polymerelektrolyten weisen die -O-, -S-, -CO-, -CONH-, -COO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- und anderen Gruppen jeweils Bindungswinkel von weniger als 180° auf, wodurch sie Strukturen mit einer wesentlich höheren Flexibilität aufweisen als die sulfonierte Polyarylenpolymere, die im ersten Polymerelektrolyten verwendet werden.

[0167] Die Polymerverbundelektrolytmembran kann beispielsweise hergestellt werden durch getrenntes Auflösen der ersten und zweiten Polymerelektrolyten in organischen Lösungsmitteln, um einheitliche Lösungen herzustellen, anschliessendes Mischen der zwei Lösungen, Giessen der resultierenden einheitlichen Lösung in eine flache Form und Stehenlassen, zum Trocknen. Beispiele für organische Lösungsmittel umfassen Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und andere nicht protonenhaltige polare Lösungsmittel. Hinsichtlich der Folienbildung liegt das Verhältnis des ersten zum zweiten Elektrolyten, wenn diese gemischt sind, in festem Zustand vorzugsweise zwischen 95 : 5 und 70 : 30.

[0168] Neben dem obigen Giessverfahren kann eine Polymerverbundelektrolytmembran auch durch Schmelzpressen hergestellt werden.

[0169] Es folgt eine Beschreibung der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0170] Gemäss der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entspricht eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche die Polymerverbundelektrolytmembran verwendet und eine Membranelektrodenanordnung aufweist, abgesehen von der in Fig. 1 gezeigten Polymerverbundelektrolytmembran 3 der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0171] Es folgt eine Beschreibung des Aufbaus der Polymerverbundelektrolytmembran 3, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht.

[0172] Die Polymerverbundelektrolytmembran 3, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, umfasst eine Matrix, die einen ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist und eine Verstärkung, die einen zweiten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist, wobei die Matrix durch die Verstärkung gehalten wird.

[0173] In der Polymerverbundelektrolytmembran 3, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, wird ein sulfonierte Polyarylenpolymer verwendet, das eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit A" bezeichnet) und eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit B" bezeichnet) umfasst.

[0174] Beispiele für die Einheit A umfassen dieselben durch die allgemeine Formel (7) dargestellten aromatischen Einheiten wie in der ersten Ausführungsform. -X<sup>2</sup>- und R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> sind genau gleich wie in der ersten Ausführungsform. R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> können Fluoratome als solche oder Gruppen sein, die Fluoratome enthalten, um jedoch die Herstellungskosten zu verringern ist es bevorzugt, dass dies nicht der Fall ist.

[0175] Die Einheit A kann auch in Form von verschiedenen die Einheit A umfassenden Verknüpfungen vorliegen, wie -Einheit A-O-Einheit A- oder -Einheit A-O-Einheit A-O-Einheit A-, wobei mehrere Einheiten A über wenigstens eine Etherbindung miteinander verbunden sind.

[0176] Beispiele für die Einheit B umfassen wenigstens eine derselben durch die allgemeinen Formeln (8)-(10) dargestellten aromatischen Verbindungseinheiten wie in der ersten Ausführungsform. R<sup>9</sup>-R<sup>16</sup> sind genau gleich wie in der ersten Ausführungsform.

[0177] Um die Menge der Sulfonsäuregruppen, die in das sulfonierte Polyarylenpolymer eingeführt wurde, zu kontrollieren, beträgt der Anteil der Einheit A im Polymer 5-70 Mol-%, vorzugsweise 7-60 Mol-%, während der Anteil der Einheit B 30-95 Mol-%, vorzugsweise 40-93 Mol-%, beträgt. Wenn der Anteil der Einheit A weniger als 5 Mol-% und derjenige der Einheit B mehr als 95 Mol-% beträgt, macht es die überschüssige Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das Polyarylenpolymer eingeführt werden, unmöglich, eine ausreichende mechanische Beständigkeit des sulfonierten Polyarylenpolymers zu erreichen. Wenn andererseits der Anteil der Einheit A mehr als 70 Mol-% und derjenige der Einheit B weniger als 30 Mol-% beträgt, ist die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das Polyarylenpolymer eingeführt werden ungenügend, um eine ausreichende Ionenaustauschkapazität des sulfonierten Polyarylenpolymers zu erreichen.

[0178] Es ist auch möglich, die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das sulfonierte Polyarylenpolymer eingeführt werden, durch Variieren der Sulfonierungsbedingungen zu kontrollieren.

[0179] Das sulfonierte Polyarylenpolymer kann synthetisiert werden durch Copolymerisieren eines Monomers, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit A), dargestellt durch die allgemeine Formel (7) (im Folgenden als "Monomer A" abgekürzt), entspricht, mit wenigstens einem Monomer, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit B), ausgewählt aus der Gruppe, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (8)-(10) (im Folgenden als "Monomer B" abgekürzt), entspricht, in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend eine Übergangsmetallverbindung und anschliessendes Verwenden eines Sulfonierungsmittels, um das resultierende Copolymer zu sulfonieren.

[0180] Beispiele für das Monomer A umfassen die gleichen durch die allgemeine Formel (7) dargestellten aromatischen Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform. Spezielle Beispiele für das Monomer A umfassen dieselben Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform, wie zum Beispiel mit der Struktur -Einheit A-O-Einheit A-. Das Monomer A kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

[0181] Beispiele für das Monomer B umfassen dieselben durch die allgemeinen Formeln (8)-(10) dargestellten aro-

# DE 102 01 886 A 1

matischen Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform. Spezielle Beispiele für das Monomer B umfassen dieselben Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform.

[0182] Das Monomer B kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

[0183] Von den Beispielen für das durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellte Monomer B sind die aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in dem Lösungsmittel, das für die Polymerisationsreaktion mit dem Monomer A verwendet wurde und der darausfolgenden leichten Polymerisation am meisten bevorzugten Beispiele Dichlorbenzoësäurederivate, wie 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxy-2,4-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxyphenyl-2,5-dichlorbenzoat und 4'-Phenoxyphenyl-2,4-dichlorbenzoat. Von diesen ist 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon am meisten bevorzugt, da es die Herstellung eines mechanisch widerstandsfähigen Polymerelektrolyten mit überlegenen Eigenschaften bezüglich der Kriechfestigkeit ermöglicht, insbesondere wenn es mit dem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A copolymerisiert wird.

[0184] Das Copolymerisationsverhältnis von wenigstens einem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A und wenigstens einem Monomer B, ausgewählt aus der Gruppe der durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen ist dasselbe wie das Verhältnis der Einheiten A und B. Das heißt, dass die verwendete Menge des Monomers A 5-70 Mol-% und vorzugsweise 7-60 Mol-% beträgt, während diejenige des Monomers B 30-95 Gew.-% und vorzugsweise 40-93 Gew.-% beträgt. Wenn die Einheit A jedoch Ether-verbrückt ist, beträgt der Anteil von -Einheit A-O-Einheit A 3-40 Mol-% und vorzugsweise 5-35 Mol-%.

[0185] Wenn die durch die allgemeine Formel (8)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0186] Wenn die durch die allgemeine Formel (9)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht weniger als 10 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht weniger als 20 Mol-% ausmacht.

[0187] Wenn die durch die allgemeine Formel (10)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0188] Das Polyarylenpolymer kann hergestellt werden durch Copolymerisieren der Monomere A und B unter denselben Polymerisationsbedingungen und Verwenden desselben Katalysatorsystems, umfassend ein Übergangsmetallsalz und derselben Lösungsmittel wie in der ersten Ausführungsform. Das Molekulargewicht des Polyarylenpolymers, das auf diese Art und Weise hergestellt wurde, beträgt 1000-1000000 (massegemitteltes Molekulargewicht einer Polystyrolumsetzung) und vorzugsweise 500-200000. Die Struktur des Polyarylenpolymers kann mit Hilfe von Infrarotsorptionsspektren oder magnetischen Kernresonanzspektren (1H NMR) auf die gleiche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform bestätigt werden.

[0189] Beispielsweise kann die Reaktionsformel, wenn ein durch die allgemeine Formel (7)' dargestelltes Monomer A und ein durch die allgemeine Formel (9)' dargestelltes Monomer B verwendet werden, um ein Polymer, umfassend die sich wiederholenden strukturellen Einheiten (ohne Sulfonsäuregruppen), dargestellt durch die allgemeinen Formeln (7) und (9), herzustellen, durch die Formel (11) dargestellt werden.

[0190] Das sulfonierte Polyarylenpolymer ist am besten für eine Polymerelektrolytmembran einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle geeignet, wenn die Einheit A eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur und die Einheit B ein Derivat der aromatischen Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxy-2,5-benzophenon-Struktur ist. In diesem Fall ist es wünschenswert, dass die Einheit A 7-35 Mol-% ausmacht und die Einheit B 65-93 Mol-% ausmacht. Am geeignetesten macht die Einheit A 8-30 Mol-% und die Einheit B 70-92 Mol-% aus. Es ist wünschenswert, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von nicht weniger als 1,5 meq/g aber nicht mehr als 3,0 meq/g und vorzugsweise nicht weniger als 1,7 meq/g aber nicht mehr als 2,5 meq/g aufweist.

[0191] Die Ionenaustauschkapazität kann durch dasselbe Verfahren wie in der ersten Ausführungsform gemessen werden und gemäß Formel (6) bestimmt werden. Die Struktur des sulfonierten Polyarylenpolymers kann mit Hilfe von Infrarotsorptionsspektren oder magnetischen Kernresonanzspektroskopiespektren (1H NMR) auf die gleiche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform bestätigt werden.

[0192] Die Polymerverbundelektrolytmembran 3, auf die sich die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, enthält vorgegebene Anteile einer Matrix, die ein Sulfonat, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist und einer Verstärkung, die ein Sulfonat, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist.

[0193] Wenn die Ionenaustauschkapazität des Sulfonats, aus der die Matrix besteht, geringer als 1,5 meq/g ist, ist es nicht möglich, die Protonenleitfähigkeit zu erreichen, die für die Polymerelektrolytmembran benötigt wird. Wenn andererseits die Ionenaustauschkapazität mehr als 3,0 meq/g beträgt, ist es selbst unter Verwendung einer Verstärkung nicht möglich, eine ausreichende mechanische Festigkeit zu erreichen. Die Ionenaustauschkapazität des Sulfonats, das die Matrix bildet, beträgt vorzugsweise mehr als 1,7 meq/g, aber weniger als 2,5 meq/g.

[0194] Wenn das Sulfonat, das die Verstärkung bildet, eine Ionenaustauschkapazität von weniger als 0,5 meq/g aufweist, ist dieser Wert geringer als derjenige, der für die Protonenleitfähigkeit der Polymerelektrolytmembran benötigt wird. Wenn andererseits die Ionenaustauschkapazität des Sulfonats, welches die Verstärkung bildet, mehr als 1,5 meq/g beträgt, kann es die benötigte mechanische Festigkeit nicht auf die Polymerelektrolytmembran übertragen. Die Ionenaustauschkapazität des Sulfonats, aus dem die Verstärkung besteht, beträgt vorzugsweise mehr als 0,5 meq/g, aber weniger als 1,3 meq/g.

# DE 102 01 886 A 1

[0195] Die Ionenaustauschkapazitäten der Matrix und der Verstärkung können leicht auf ihre jeweiligen Bereiche eingestellt werden, indem das Molverhältnis der Einheiten A und B variiert wird, um die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das sulfonierte Polyarylenpolymer eingeführt werden, zu verändern. Alternativ kann derselbe Effekt erreicht werden, indem dasselbe sulfonierte Polyarylenpolymer verwendet wird und die Konzentration der rauchenden Schwefelsäure oder anderer Sulfonierungsmittel und die Reaktionszeit variiert werden.

[0196] In der Polymerelektrolytmembran 3, auf die sich die vorliegende Ausführungsform bezieht, sind sowohl die Matrix als auch die Verstärkung ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren. Dies hat vom chemischen Gesichtspunkt her zur Folge, dass sie sich leicht ineinander mischen, während sie vom physikalischen Gesichtspunkt her ähnliche Dehnungsraten aufweisen, so dass sie sich selbst bei wiederholter Dehnung, Expansion und Kontraktion unter Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen beim Betrieb der Brennstoffzelle nicht ablösen und somit eine überlegene Leistung hinsichtlich der Erzeugung von Elektrizität ermöglichen.

[0197] Hinsichtlich darauf, die Übertragung der benötigten mechanischen Festigkeit auf die Polymerelektrolytmembran 3 zu erleichtern, ist es wünschenswert, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Verstärkung bildet, in Form von Fasern oder einer porigen Folie vorliegt.

[0198] Die Verstärkung kann in Form von Fasern hergestellt werden, indem das sulfonierte Polyarylenpolymer einheitlich in N-Methylpyrrolidon oder einem ähnlichen organischen Lösungsmittel gelöst wird und die resultierende Lösung mit dem üblichen Verfahren gesponnen wird. Wenn die Verstärkung in Form von Fasern vorliegt, können diese entweder lang oder kurz sein. Wenn sie lang sind, können sie in der Form eines gewebten oder nicht gewebten Gewebes vorliegen. Im Falle des nicht gewebten Gewebes ist es bevorzugt, dass die Fasern durch Kalandrieren verbunden werden. Es ist in jedem Fall wünschenswert, dass der Durchmesser der sulfonierten Polyarylenpolymerfasern, welche die Verstärkung bilden, im Bereich von 1–15 µm liegt. Wenn der Durchmesser weniger als 1 µm beträgt kann der Verstärkungseffekt ungenügend sein. Wenn er andererseits mehr als 15 µm beträgt, kann die Protonenleitfähigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3 ungleichmäßig werden.

[0199] Um eine Verstärkung in Form einer porigen Folie zu erhalten, wird das sulfonierte Polyarylenpolymer zuerst einheitlich in N-Methylpyrrolidon oder einem ähnlichen organischen Lösungsmittel aufgelöst, danach werden Partikel eines Phyllosilikats oder einer ähnlichen gering säurefesten Verbindung zu der Verstärkungslösung gegeben und gleichmäßig vermischt, die resultierende Lösung in eine flache Form gegeben und wärmegetrocknet, um eine Folie zu bilden. Diese Folie kann dann mit Salzsäure oder einer ähnlichen Substanz behandelt werden, um die gering säurefeste Verbindung zu entfernen und eine porige Folie zu bilden.

[0200] Wenn die Verstärkung in Form einer porigen Folie vorliegt, ist es bevorzugt, dass der Porositätsgrad etwa 50–80%, mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von etwa 0,2–3 µm, beträgt. Wenn der Porositätsgrad weniger als 50% und der durchschnittliche Porendurchmesser weniger als 0,2 µm beträgt, kann die Protonenleitfähigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran ungenügend sein. Wenn der Porositätsgrad andererseits mehr als 80% beträgt und der durchschnittliche Porendurchmesser mehr als 3 µm beträgt, kann es sich als unmöglich herausstellen, den Verstärkungseffekt für die Polymerverbundelektrolytmembran 3 zu erreichen. Die Dicke der Folie bestimmt die mechanische Festigkeit und die Protonenleitfähigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran und beträgt deshalb vorzugsweise etwa 30–100 µm.

[0201] Im sulfonierten Polyarylenpolymer, das die Verstärkung bildet, ist es bevorzugt, dass H<sup>+</sup> bei wenigstens einem Teil der Sulfonsäuregruppen durch Na<sup>+</sup> substituiert ist. Die Substitution von H<sup>+</sup> der Sulfonsäuregruppen durch Na<sup>+</sup> dient dazu, die Adhäsion zwischen der Matrix und der Verstärkung zu erhöhen, wodurch die Folienbeständigkeit in der Polymerverbundelektrolytmembran 3 verringert wird.

[0202] Das Gewichtsverhältnis der Matrix und der Verstärkung in der Polymerverbundelektrolytmembran 3 liegt vorzugsweise im Bereich 2,5 : 1–1 : 3. Wenn es geringer als 2,5 : 1 ist, kann die Verstärkung und die Verfestigung ungenügend sein. Wenn es andererseits über 1 : 3 liegt, kann die Protonenleitfähigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3 ungenügend sein. Mehr bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis der Matrix und der Verstärkung im Bereich von 2 : 1–1 : 1,25.

[0203] Es folgt eine Beschreibung des Herstellungsverfahrens der Polymerelektrolytmembran 3.

[0204] Gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist der erste Schritt bei der Herstellung die Synthese eines sulfonierten Polyarylenpolymers mit einer Ionenaustauschkapazität von mehr als 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g und vorzugsweise mehr als 1,7 meq/g, aber weniger als 2,5 meq/g.

[0205] Dieses wird in N-Methylpyrrolidon oder einem ähnlichen organischen Lösungsmittel aufgelöst, um eine einheitliche Lösung zu bilden, welche die Matrixlösung bildet. Mit dieser Lösung wird die Matrix in Form von Fasern oder einer porigen Folie hergestellt.

[0206] Als nächstes wird ein sulfonierte Polyarylenpolymer mit einer Ionenaustauschkapazität von mehr als 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g und vorzugsweise mehr als 0,5 meq/g, aber weniger als 1,3 meq/g, synthetisiert. Dieses wird in N-Methylpyrrolidon oder einem ähnlichen organischen Lösungsmittel aufgelöst, um eine einheitliche Lösung zu bilden, welche die Verstärkungslösung bildet. Mit dieser Lösung wird die Verstärkung in Form von Fasern oder einer porigen Folie hergestellt.

[0207] Eine Verstärkung in Form von Fasern wird aus der Verstärkungslösung durch Spinnen auf die übliche Art und Weise hergestellt. Die resultierende Verstärkung wird in eine wässrige Lösung aus Natriumchlorid oder eine wässrige Na<sup>+</sup>-enthaltende Lösung eingetaucht, um die H<sup>+</sup> bei wenigstens einem Teil der Sulfonsäuregruppen des Sulfonats durch Na<sup>+</sup> zu substituieren. Die Konzentration der wässrigen Na<sup>+</sup>-enthaltenden Lösung sollte im Bereich von 0,01–2 Mol/Liter und die Temperatur bei etwa 25°C liegen. Die Eintauchzeit wird so eingestellt, dass der Substitutionsgrad von H<sup>+</sup> durch Na<sup>+</sup> etwa im Bereich von 5–50 liegt.

[0208] Als nächstes wird die Verstärkung in Form von Fasern, die auf die obige Art und Weise hergestellt wurde, zu der Matrixlösung zugegeben und einheitlich dispergiert, um eine Aufschlämmung herzustellen, die dann in eine flache Form gegossen wird und getrocknet wird, um eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 zu erzeugen, die eine Verstärkung in Form von Fasern enthält. Die Verstärkung sollte 30–70 Gew.-% der gesamten Polymerverbundelektrolytmembran 3 aus-

machen.

[0209] Eine Verstärkung in Form einer porigen Folie wird aus der Verstärkungslösung hergestellt, indem Partikel einer gering säurefesten Verbindung, wie ein Phyllosilikat, zu der Verstärkungslösung zugegeben wird. Nach dem einheitlichen Mischen wird die resultierende Lösung in eine flache Form gegossen und wärmegetrocknet, um eine Folie zu bilden, die dann mit Salzsäure oder einer ähnlichen Säure behandelt wird, um die Partikel der gering säurefesten Verbindung zu entfernen. Alternativ dazu kann ein Schaummittel zu der Verstärkungslösung gegeben und gleichmäßig vermischt werden, die resultierende Lösung in eine flache Form gegeben und wärmegetrocknet werden, um eine Folie zu bilden. Diese Folie kann dann durch Erhitzen aufgeschäumt werden, während ein geringer Rückstand von organischem Lösungsmittel darin verbleibt, wodurch eine porige Struktur gebildet wird.

[0210] Die resultierende Verstärkung in Form einer porigen Folie wird in eine wässrige Lösung aus Natriumchlorid oder eine wässrige  $\text{Na}^+$ -enthaltende Lösung unter den gleichen Bedingungen wie für die Verstärkung in Form von Fasern eingetaucht, um die  $\text{H}^+$  bei wenigstens einem Teil der Sulfonsäuregruppen des Sulfonats durch  $\text{Na}^+$  zu substituieren.

[0211] Als nächstes wird die Verstärkung, die auf die obige Art und Weise in Form einer porigen Folie hergestellt wurde, zu der Matrixlösung zugegeben und einheitlich dispergiert, um eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 herzustellen, die eine Verstärkung in Form einer porösen Folie enthält. Die Verstärkung sollte 30–70 Gew.-% der gesamten Polymerverbundelektrolytmembran 3 ausmachen.

[0212] Es folgt eine Beschreibung der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0213] In der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle der dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche eine Polymerelektrolytmembran verwendet, ist die Polymerelektrolytmembran 3 in dem in Fig. 1 gezeigten Aufbau durch eine ersetzt, die einen einzelnen Polymerelektrolyten umfasst, wobei abgesehen davon, die Membranelektrodenanordnung genau die gleiche ist wie in der Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle der ersten Ausführungsform.

[0214] Es folgt eine Beschreibung des Aufbaus der Polymerelektrolytmembran 3, auf die sich die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht.

[0215] Die Polymerelektrolytmembran 3, auf die sich die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, umfasst einen Polymerelektrolyten, der erhalten wurde, indem ein Polyarylenpolymer auf eine solche Art und Weise sulfonierte wurde, dass der Q-Wert im Bereich von 0,09–0,18 C/cm<sup>2</sup> liegt.

[0216] Das sulfonierte Polyarylenpolymer, das in der Polymerelektrolytmembran 3 verwendet wurde, auf die sich die dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht, umfasst eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit A" bezeichnet) und eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette (im Folgenden als "Einheit B" bezeichnet).

[0217] Beispiele für die Einheit A umfassen dieselben durch die allgemeine Formel (7) dargestellten aromatischen Einheiten wie in der ersten Ausführungsform.  $\text{-X}^2-$  und  $\text{R}^1\text{-R}^8$  sind genau gleich wie in der ersten Ausführungsform.  $\text{R}^1\text{-R}^8$  können Fluoratome als solche oder Gruppen sein, die Fluoratome enthalten, um jedoch die Herstellungskosten zu verringern ist es bevorzugt, dass dies nicht der Fall ist.

[0218] Die Einheit A kann auch in Form von verschiedenen die Einheit A umfassenden Verknüpfungen vorliegen, wie -Einheit A-O-Einheit A- oder -Einheit A-O-Einheit A-O-Einheit A-, wobei mehrere Einheiten A über wenigstens eine Etherbindung miteinander verbunden sind.

[0219] Beispiele für die Einheit B umfassen wenigstens eine der durch die allgemeinen Formeln (8)–(10) dargestellten aromatischen Verbindungseinheiten wie in der ersten Ausführungsform.  $\text{R}^9\text{-R}^{16}$  sind genau gleich wie in der ersten Ausführungsform.

[0220] Der Anteil der Einheit A im Polymer beträgt 5–70 Mol-%, vorzugsweise 7–60 Mol-%, während der Anteil der Einheit B 30–95 Mol-%, vorzugsweise 40–93 Mol-%, beträgt. Wenn der Anteil der Einheit A mehr als 70 Mol-% und derjenige der Einheit B weniger als 30 Mol-% beträgt, ist die Menge von Sulfonsäuregruppen, die in das Polyarylenpolymer eingeführt werden, nicht ausreichend, um in einer Membranelektrodenanordnung, die eine durch ein Sulfonat dieser Art gebildete Polymerelektrolytmembran verwendet, einen Q-Wert von mehr als 0,09 C/cm<sup>2</sup> zu erreichen. Wenn andererseits der Anteil der Einheit A weniger als 5 Mol-% und derjenige der Einheit B mehr als 95 Mol-% beträgt, macht es die Menge von überschüssigen Sulfonsäuregruppen, die in das Polyarylenpolymer eingeführt werden, unmöglich, in einer Membranelektrodenanordnung, die eine durch ein Sulfonat dieser Art gebildete Polymerelektrolytmembran verwendet, einen Q-Wert von weniger als 0,18 C/cm<sup>2</sup> zu erreichen.

[0221] Das sulfonierte Polyarylenpolymer kann synthetisiert werden durch Copolymerisieren eines Monomers, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit A), dargestellt durch die allgemeine Formel (7) (im Folgenden als "Monomer A" abgekürzt), entspricht, mit wenigstens einem Monomer, das der sich wiederholenden strukturellen Einheit (Einheit B), ausgewählt aus der Gruppe, dargestellt durch die allgemeinen Formeln (8)–(10) (im Folgenden als "Monomer B" abgekürzt), entspricht, in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysatorsystems, umfassend eine Übergangsmetallverbindung und anschliessendes Verwenden eines Sulfonierungsmittels, um das resultierende Copolymer zu sulfonieren.

[0222] Beispiele für das Monomer A umfassen die gleichen durch die allgemeine Formel (7) dargestellten aromatischen Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform. Spezielle Beispiele für das Monomer A umfassen dieselben Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform, wie zum Beispiel mit der Struktur -Einheit A-O-Einheit A.

[0223] Das Monomer A kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

[0224] Beispiele für das Monomer B umfassen dieselben durch die allgemeinen Formeln (8)'–(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform. Spezielle Beispiele für das Monomer B umfassen dieselben durch die allgemeinen Formeln (8)'–(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen wie in der ersten Ausführungsform.

[0225] Das Monomer B kann eine Verbindung sein, die ein Fluoratom als Substitutionsgruppe umfasst, um jedoch Kosten zu verringern, ist dies vorzugsweise nicht der Fall.

[0226] Von den Beispielen für das durch die allgemeinen Formeln (8)'–(10)' dargestellte Monomer B sind die aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in dem Lösungsmittel, das für die Polymerisationsreaktion mit dem Monomer A ver-

# DE 102 01 886 A 1

wendet wurde und der darausfolgenden leichten Polymerisation am meisten bevorzugten Beispiele Dichlorbenzoësäurederivate, wie 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxy-2,4-dichlorbenzophenon, 4'-Phenoxyphenyl-2,5-dichlorbenzoat und 4'-Phenoxyphenyl-2,4-dichlorbenzoat. Von diesen ist 4'-Phenoxy-2,5-dichlorbenzophenon am meisten bevorzugt, da es die Herstellung eines mechanisch widerstandsfähigen Polymerelektrolyten mit überlegenen Eigenschaften bezüglich der Kriechfestigkeit ermöglicht, insbesondere wenn es mit dem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A copolymerisiert wird.

[0227] Das Copolymerisationsverhältnis von wenigstens einem durch die allgemeine Formel (7)' dargestellten Monomer A und wenigstens einem Monomer B, ausgewählt aus der Gruppe der durch die allgemeinen Formeln (8)'-(10)' dargestellten aromatischen Verbindungen ist dasselbe wie das Verhältnis der Einheiten A und B. Das heisst, dass die verwendete Menge des Monomers A 5-60 Mol-% und vorzugsweise 7-50 Mol-% beträgt, während diejenige des Monomers B 40-95 Gew.-% und vorzugsweise 50-93 Gew.-% beträgt. Wenn die Einheit A jedoch Ether-verbrückt ist, beträgt der Anteil von -Einheit A-O-Einheit A 3-40 Mol-% und vorzugsweise 5-35 Mol-%.

[0228] Wenn die durch die allgemeine Formel (8)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0229] Wenn die durch die allgemeine Formel (9)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht weniger als 10 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht weniger als 20 Mol-% ausmacht.

[0230] Wenn die durch die allgemeine Formel (10)' dargestellten Verbindungen als Monomer B verwendet werden, wird eine ausgezeichnete Löslichkeit von beiden Monomeren in der Polymerisationslösung und eine leichte Polymerisation dadurch erreicht, dass dafür gesorgt wird, dass das Monomer B vorzugsweise nicht mehr als 50 Mol-% der Summe der Monomeren A und B ausmacht und insbesondere nicht mehr als 30 Mol-% ausmacht.

[0231] Das Polyarylenpolymer kann hergestellt werden durch Copolymerisieren der Monomeren A und B unter denselben Polymerisationsbedingungen und Verwenden desselben Katalysatorsystems, umfassend ein Übergangsmetallsalz und derselben Lösungsmittel wie in der ersten Ausführungsform. Das Molekulargewicht des Polyarylenpolymers, das auf diese Art und Weise hergestellt wurde, beträgt 1000-1000000 (massegemitteltes Molekulargewicht einer Polystyrolumsetzung) und vorzugsweise 1500-200000. Die Struktur des Polyarylenpolymers kann mit Hilfe von Infrarotspektren oder magnetischen Kernresonanzspektren (1H NMR) auf die gleiche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform bestätigt werden.

[0232] Beispielsweise kann die Reaktionsformel, wenn ein durch die allgemeine Formel (7)' dargestelltes Monomer A und ein durch die allgemeine Formel (9)' dargestelltes Monomer B verwendet werden, um ein Polymer, umfassend die sich wiederholenden strukturellen Einheiten (ohne Sulfonsäuregruppen), dargestellt durch die allgemeinen Formeln (7) und (9), herzustellen, durch die Formel (11) dargestellt werden. Das Polyarylenpolymer kann auf die gleiche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform sulfoniert werden.

[0233] Das sulfonierte Polyarylenpolymer ist am besten für eine Polymerelektrolytmembran einer Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle geeignet, wenn die Einheit A eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur und die Einheit B eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur ist. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass die Einheit A 7-35 Mol-% ausmacht und die Einheit B 65-93 Mol-% ausmacht. Mehr bevorzugt macht die Einheit A 8-30 Mol-% und die Einheit B 70-92 Mol-% aus. Es ist bevorzugt, dass das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von 1,5-3,0 meq/g aufweist.

[0234] Die Ionenaustauschkapazität kann durch dasselbe Verfahren wie in der ersten Ausführungsform gemessen werden und gemäss Formel (6) bestimmt werden. Die Struktur des sulfonierten Polyarylenpolymers kann mit Hilfe von Infrarotspektronen oder magnetischen Kernresonanzspektroskopiespektren (1H NMR) auf die gleiche Art und Weise wie in der ersten Ausführungsform bestätigt werden.

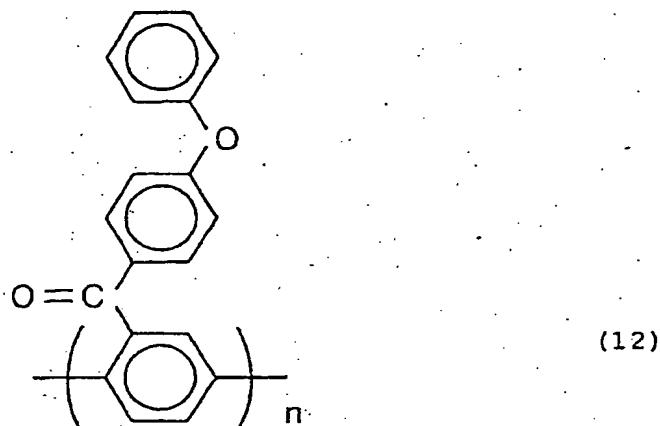
[0235] Die Polymerverbundelektrolytmembran 3 der dritten Ausführungsform kann beispielsweise hergestellt werden durch getrenntes Auflösen der ersten und zweiten Polymerelektrolyte in einem organischen Lösungsmittel, um einheitliche Lösungen herzustellen, anschliessendes Mischen der zwei Lösungen und Giessen der resultierenden einheitlichen Lösung in eine flache Form und Trocknenlassen. Beispiele für organische Lösungsmittel umfassen nicht protonenhaltige polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon. Die Polymerverbundelektrolytmembran kann auch durch Schmelzpressen hergestellt werden.

[0236] Es folgen eine Anzahl von Arbeits- und Vergleichsbeispielen.

[0237] Die Arbeitsbeispiele 1-18 entsprechen zusammen mit den Vergleichsbeispielen 1-2 der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die Arbeitsbeispiele 19-24 entsprechen zusammen mit den Vergleichsbeispielen 3-5 der zweiten Ausführungsform und die Arbeitsbeispiele 25-28 entsprechen zusammen mit den Vergleichsbeispielen 6-7 der dritten Ausführungsform.

## Arbeitsbeispiele 1-6, Vergleichsbeispiel 1

[0238] Das verwendete Polyarylenpolymer war Poly(4'-phenoxybenzoyl-1,4-phenylen), dargestellt durch die Formel (12), das mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert wurde, um einen ersten Polymerelektrolyten zu ergeben. Die Ionenaustauschkapazität des resultierenden sulfonierten Poly(4'-phenoxybenzoyl-1,4-phenylen) betrug 2,2 meq/g.



[0239] Als nächstes wurde ein Polyetheretherketon (PEEK) mittels desselben Verfahrens wie der erste Polymerelektrolyt sulfonierte, um ein sulfonierte Polyetheretherketon als zweiten Polymerelektrolyten zu bilden. Die Ionenaus-

5

10

15

20

[0240] Dann wurden das sulfonierte Poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylen) und der sulfonierte Polyetheretherketon getrennt voneinander in N-Methylpyrrolidon gelöst, danach wurden die zwei Lösungen in Festkörpermengenverhältnissen, die zwischen 100 : 0 und 60 : 40 lagen, gemischt, um mehrere Polymerelektrolytlösungen herzustellen. Diese wurden jeweils in eine flache Form gegossen und getrocknet, um Polymerverbundelektrolytmembranen 3 mit einer Trocken-

25

[0241] Die Polymerverbundelektrolytmembranen 3 wurden als nächstes zwischen einer Sauerstoffelektrode 1 und einer Brennstoffelektrode 2 aufgenommen, wie in Fig. 1 gezeigt und anfänglich bei 80°C, 5 MPa für 2 Minuten, dann bei 160°C, 4 MPa für eine Minute heißgepresst, um eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle herzustellen.

30

[0242] Die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2 wurden auf die folgende Art und Weise hergestellt. Zuerst wurden Russpartikel und Polytetrafluorethylen(PTFE)-partikel in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 6 gemischt. Die Mischung wurde dann in Ethylenglycol einheitlich dispergiert, um eine Aufschämmung zu bilden, die auf eine Seite eines Kohlepapiers 6 aufgetragen wurde und getrocknet wurde, um eine Unterschicht 7 zu bilden. Das Kohlepapier 6 und die Unterschicht 7 bildeten zusammen eine Gasdiffusionsschicht 4.

35

[0243] Als nächstes wurden Katalysatorpartikel, die durch Aufbringen von Platinpartikeln auf Russ (Ofenruss) im Verhältnis 1 : 1 erhalten wurden, einheitlich in einem Gewichtsverhältnis von 8 : 5 in einer sulfonierten, hochmolekularen Verbindung (Nafion (Produktname), Du Pont), die als ionenleitendes Material wirkt, dispergiert, wodurch eine Katalysatorpaste erzeugt wurde. Man beachte, dass zwecks des vorliegenden Arbeitsbeispiels eine sulfonierte, hochmolekulare Fluorverbindung als ionenleitendes Material verwendet wurde, es kann jedoch auch eine Polymerelektrolytlösung verwendet werden.

40

[0244] Die Katalysatorpaste wurde mittels Siebdrucken auf die Unterschicht 7 der Gasdiffusionsschicht 4 aufgebracht, um eine Platinmenge von 0,5 mg/cm<sup>2</sup> zu ergeben und wurde zunächst bei 60°C für zehn Minuten und dann bei verringerter Druck bei 120°C getrocknet, um die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2 herzustellen.

45

[0245] Dann wurde die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert), die erzeugte Spannung und die Beständigkeit gegenüber heißem Wasser der Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, welche die Polymerverbundelektrolytmembran 3 verwenden, gemessen und ihre Leistung verglichen.

#### (1) Messen des Q-Werts

[0246] Die in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung wird verwendet, um den Q-Wert zu messen. In dieser Vorrichtung weist eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 nur auf einer Seite eine Elektrode 11 auf, welche von der gleichen Bauart ist, wie die Sauerstoffelektrode 1 und die Brennstoffelektrode 2. Diese ist am Boden eines Tankes 12, der eine wässrige Schwefelsäurelösung 13 mit einem pH von 1 enthält, auf eine solche Art und Weise angeordnet, dass die Säure mit der Polymerelektrolytmembran 3 der Elektrode 11 in Kontakt kommt. Die in Fig. 2 gezeigte Vorrichtung weist eine Referenzelektrode 14 und eine Kontrollelektrode 15 auf, die in die wässrige Schwefelsäurelösung 13 eintauchen. Die Referenzelektrode 14, die Kontrollelektrode 15 und die Gasdiffusionsschicht 4 der Elektrode 11 sind jeweils mit einem Potentiometer 16 verbunden. Die Elektrode 11 ist mit einem Gasdurchtritt 11a versehen, der dem in Fig. 1 gezeigten Sauerstoffdurchtritt 1a oder Brenngasdurchtritt 2a entspricht und ist so konstruiert, dass sie ungehindert mit Stickstoffgas, das durch den Gasdurchtritt 11a zugeführt wird, in Kontakt kommt.

50

55

60

[0247] Wenn in der in Fig. 2 veranschaulichten Vorrichtung das Potentiometer 16 dazu verwendet wird, eine Spannung zwischen der Gasdiffusionsschicht 4 und der Schwefelsäurelösung 13 anzulegen, dringen Protonen von der Schwefelsäurelösung 13 durch die Polymerelektrolytmembran 3 und erreichen die Elektrode 11, wodurch Elektronen übertragen werden. Anders gesagt, es fließen Elektronen vom Platin zu den Protonen, wenn die Protonen in Kontakt mit der Platinoberflächen in der katalytischen Schicht 7 kommen. Man beachte, dass in der in Fig. 2 gezeigten Vorrichtung der Platin gehalt der katalytischen Schicht 7 in der Elektrode 11 0,5 g/cm<sup>2</sup> beträgt.

65

[0248] Stattdessen fließen Elektronen von adsorbierten Wasserstoffatomen zum Platin und diffundieren als Protonen in die Schwefelsäurelösung, wenn eine umgekehrte Spannung angelegt wird.

[0249] Wenn die Spannung kontinuierlich von -0,5 V bis 1 V verändert wird, ist es möglich, den Q-Wert aus der Pe-

# DE 102 01 886 A 1

5 akfläche auf der Protonenabsorptionsseite zu bestimmen, wie in der Fig. 3 gezeigt. Hierin stellt der Q-Wert die elektrische Ladung pro Flächeneinheit ( $C/cm^2$ ) der Elektrode 11 dar und stellt einen Adhäsionsindex zwischen der Elektrode und der Polymerelektrolytmembran bereit, wobei gilt, dass je höher der Q-Wert ist, desto höher der Adhäsionsgrad ist.

## (2) Messen der erzeugten Spannung

[0250] Eine einzelne Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle wurde verwendet, um Elektrizität zu erzeugen, indem Luft zu der Sauerstoffelektrode 1 und gereinigtes Wasser zu der Brennstoffelektrode 2 zugeführt wurde. Die Zellenspannung wurde bei einer Stromdichte von  $0,2 \text{ A}/\text{cm}^2$  gemessen. Die Erzeugungsbedingungen waren für beide Pole dieselben: ein Druck von  $100 \text{ kPa}$ , ein Ausnutzungsgrad von 50%, eine relative Feuchtigkeit von 50%, eine Temperatur von  $85^\circ\text{C}$ .

## (3) Messen der Beständigkeit gegenüber heissem Wasser

[0251] Die Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle wurde für 200 Stunden in  $95^\circ\text{C}$  heisses Wasser eingetaucht, die Ionenaustrauschkapazität X (meq/g) gegen die anfängliche Ionenaustrauschkapazität Y (meq/g) gemessen und die Beständigkeit gegenüber heissem Wasser mit Hilfe der Formel  $(X/Y) \times 100 \text{ (\%)}$  berechnet.

[0252] Tabelle 1 zeigt den Q-Wert, die erzeugte Spannung und die Beständigkeit gegenüber heissem Wasser der Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, welche eine Polymerelektrolytmembran 3 verwenden.

	Gewichtsverhältnis	Q-Wert ( $\text{C}/\text{cm}^2$ )	Erzeugte Spannung (V)	Beständigkeit gegenüber heissem Wasser (%)
Vergleichsbeispiel 1	100:0	0,09	0,72	83
Arbeitsbeispiel 1	95:5	0,14	0,77	81
Arbeitsbeispiel 2	90:10	0,15	0,81	76
Arbeitsbeispiel 3	85:15	0,17	0,82	69
Arbeitsbeispiel 4	80:20	0,17	0,82	66
Arbeitsbeispiel 5	70:30	0,19	0,82	63
Arbeitsbeispiel 6	60:40	0,19	0,82	35

Gewichtsverhältnis = Erster Polymerelektrolyt : Zweiter Polymerelektrolyt.

[0253] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, weist eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche eine Polymerverbundelektrolytmembran 3, von der der erste Polymerelektrolyt 60–95 Gew.-% ausmacht und der zweite Polymerelektrolyt 5–40 Gew.-% ausmacht, verwendet (Arbeitsbeispiele 1–6), einen höheren Q-Wert auf und zeigt eine bessere Adhäsion als eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die nur einen ersten Polymerelektrolyten und keinen zweiten umfasst (Vergleichsbeispiel 1). Des Weiteren ist es klar, dass die Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen der Arbeitsbeispiele 1–6 eine vollständig zufriedenstellende Leistung hinsichtlich der erzeugten Spannung und der Beständigkeit gegenüber heissem Wasser zeigen.

## Arbeitsbeispiele 7–12, Vergleichsbeispiel 2

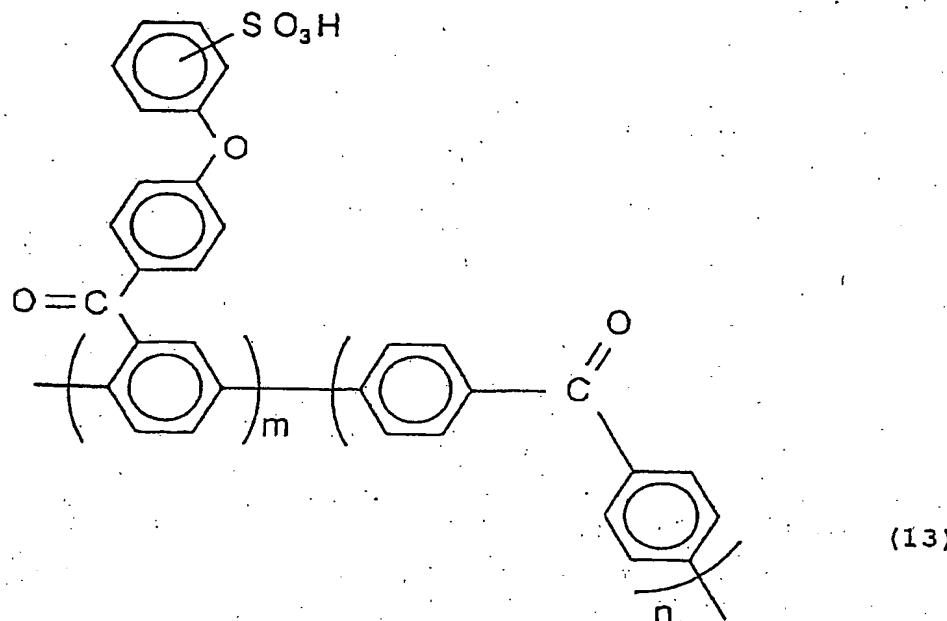
[0254] Als erstes wurden 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A, das der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht und 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B, das der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht, in einem Molverhältnis von 1 : 9 in N-Methylpyrrolidon gelöst. Die resultierende Lösung wurde zusammen mit einem Katalysatorsystem, umfassend Natriumiodid, Bistriphenylphosphinnickeldichlorid, Triphenylphosphin und Zink, in einen Dreihalskolben mit einer Rückflussleitung und einem Dreiweghahn überführt, wobei die Luft im Kolben durch Stickstoff ersetzt wurde. Die Monomere A und B wurden in dem Dreihalskolben in einer Stickstoffumgebung mittels eines Ölbades bei  $70^\circ\text{C}$  zusammen erhitzt, um sie zu polymerisieren. Die Zusammensetzung des Katalysatorsystems in Bezug auf die Gesamtsumme der Monomeren A und B betrug 13 Mol-% Natriumiodid, 3 Mol-% Bistriphenylphosphinnickeldichlorid, 40 Mol-% Triphenylphosphin und 240 Mol-% Zink.

[0255] Wenn 20 Stunden seit dem Reaktionsstart vergangen waren, wurde die Polymerisationsreaktionslösung mit N-Methylpyrrolidon verdünnt, dann in eine Lösung aus einem 1 : 10-Gemisch aus Salzsäure und Methanol gegossen, um

# DE 102 01 886 A 1

das Polymer zu präzipitieren. Dieses wurde gewaschen, filtriert undvakuumgetrocknet und ergab ein weiss gefärbtes Pulver. Das massegemittelte Molekulargewicht des Polymers betrug 160000.

[0256] Konzentrierte Schwefelsäure wurde zu dem Polymer, das durch die Polymerisationsreaktion gebildet wurde, gegeben und es wurde durch Röhren für 24 Stunden bei Raumtemperatur sulfoniert. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung in ein grosses Volumen gereinigtes Wasser geleert, um das sulfonierte Polymer zu Präzipitieren. Dieses wurde kontinuierlich mit Wasser gewaschen, bis es einen pH-Wert von 7 aufwies, danach wurde es abfiltriert und das sulfonierte Polymer erhalten. Dieses wurde bei 90°C vakuumgetrocknet, um den ersten Polymerelektrolyten zu bilden, wobei Infrarotspektren und kernmagnetische Resonanzspektren zeigten, dass es das (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl), dargestellt durch die untenstehende Formel (13), ist. Dessen Ionenaustauschkapazität betrug 2,2 meq/g.



[0257] Man beachte, dass Formel (13) ein statistisches Copolymer darstellt, bei dem eine (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)-Struktur und eine (Benzophenon-4,4'-diyl)-Struktur im Verhältnis von m : n copolymerisiert wurden und kein Blockcopolymer aus m (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)-Strukturen und n (Benzophenon-4,4'-diyl)-Strukturen kennzeichnet.

[0258] Als nächstes wurde ein Polyetheretherketon (PEEK) mittels desselben Verfahrens wie für den ersten Polymerelektrolyt beschrieben sulfoniert, um ein sulfonierte Polyetheretherketon als zweiten Polymerelektrolyten zu ergeben. Die Ionenaustauschkapazität des resultierenden sulfonierten Polyetheretherketons betrug 1,8 meq/g.

[0259] Dann wurden das sulfonierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) und das sulfonierte Polyetheretherketon getrennt voneinander in N-Methylpyrrolidon gelöst, danach wurden die zwei Lösungen in Festkörpermassenverhältnissen, die zwischen 100 : 0 und 60 : 40 lagen, gemischt, um mehrere Polymerelektrolytlösungen herzustellen. Diese wurden jeweils in eine flache Form gegossen und getrocknet, um Polymerverbundelektrolytmembranen 3 mit einer Trockendicke von 50 µm herzustellen.

[0260] Die Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen wurden auf dieselbe Art und Weise wie für die Arbeitsbeispiele 1–6 beschrieben hergestellt, außer, dass verschiedene Polymerverbundelektrolytmembranen 3 verwendet wurden. Die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert), die erzeugte Spannung und die Beständigkeit gegenüber heissem Wasser der Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, welche die Polymerverbundelektrolytmembran 3 verwenden, wurden auf dieselbe Art und Weise gemessen wie in den Arbeitsbeispielen 1–6 beschrieben und ihre Leistung wurden verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

DE 102 01 886 A 1

Tabelle 2

	Gewichtsverhältnis	Q-Wert (C/cm <sup>2</sup> )	Erzeugte Spannung (V)	Beständigkeit gegenüber heissem Wasser (%)
Vergleichsbeispiel 2	100:0	0,09	0,72	82
Arbeitsbeispiel 7	95:5	0,14	0,81	80
Arbeitsbeispiel 8	90:10	0,15	0,81	75
Arbeitsbeispiel 9	85:15	0,17	0,82	70
Arbeitsbeispiel 10	80:20	0,17	0,82	70
Arbeitsbeispiel 11	70:30	0,19	0,82	65
Arbeitsbeispiel 12	60:40	0,19	0,82	40

Gewichtsverhältnis = Erster Polymerelektrolyt : Zweiter Polymerelektrolyt.

[0261] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, weist eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche eine Polymerverbundelektrolytmembran 3, von der der erste Polymerelektrolyt 60–95 Gew.-% ausmacht und der zweite Polymerelektrolyt 5–40 Gew.-% ausmacht, verwendet (Arbeitsbeispiele 7–12), einen höheren Q-Wert auf und zeigt eine bessere Adhäsion als eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die nur einen ersten Polymerelektrolyten und keinen zweiten umfasst (Vergleichsbeispiel 2). Des Weiteren ist es klar, dass die Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen der Arbeitsbeispiele 7–12 eine vollständig zufriedenstellende Leistung hinsichtlich der erzeugten Spannung und der Beständigkeit gegenüber heissem Wasser zeigen.

Arbeitsbeispiele 13–15

[0262] Als nächstes wurden 5–15 Mol 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A, das den ersten Polymerelektrolyten bildet, zusammen mit 85–95 Mol 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B verwendet, um Polymerverbundelektrolytmembranen 3 auf dieselbe Art und Weise wie in den Arbeitsbeispielen 7–12 beschrieben herzustellen, außer, dass das Molverhältnis der Bestandteile des ersten Polymerelektrolyten variiert wurde und das Gewichtsverhältnis des ersten Polymerelektrolyten zum zweiten 85 : 15 betrug.

[0263] Die Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen wurden auf dieselbe Art und Weise hergestellt wie für die Arbeitsbeispiele 1–6 beschrieben, außer, dass verschiedene Polymerverbundelektrolytmembranen 3 verwendet wurden. Die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert), die erzeugte Spannung und die Beständigkeit gegenüber heissem Wasser der Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, welche die Polymerverbundelektrolytmembran 3 verwenden, wurde auf dieselbe Art und Weise gemessen wie in den Arbeitsbeispielen 1–6 beschrieben und ihre Leistung wurde verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

55

60

65

# DE 102 01 886 A 1

Tabelle 3

	Gewichtsverhältnis	Q-Wert (C/cm <sup>2</sup> )	Erzeugte Spannung (V)	Beständigkeit gegenüber heissem Wasser (%)
Arbeitsbeispiel 13	5:95	0,17	0,84	40
Arbeitsbeispiel 14	10:90	0,17	0,82	70
Arbeitsbeispiel 15	15:85	0,17	0,82	70

**Gewichtsverhältnis = Monomer A : Monomer B.**

[0264] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, weist eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche eine Polymerverbundelektrolytmembran 3, die 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A und 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B in den vorher erwähnten Verhältnissen umfasst, verwendet (Arbeitsbeispiele 13-15), die gleiche Leistung wie in den Arbeitsbeispielen 7-12 beschrieben auf. Man beachte, dass das Arbeitsbeispiel 14 den gleichen Aufbau aufweist wie das Arbeitsbeispiel 8.

## Arbeitsbeispiele 16-18

[0265] Als nächstes wurden 2-15 Mol 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether anstelle von 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A, das den ersten Polymerelektrolyten bildet, zusammen mit 85-95 Mol 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B verwendet, um Polymerverbundelektrolytmembranen 3 auf dieselbe Art und Weise wie in den Arbeitsbeispielen 7-12 beschrieben herzustellen, außer, dass das Molverhältnis der Bestandteile des ersten Polymerelektrolyten variiert wurde und das Gewichtsverhältnis des ersten Polymerelektrolyten zum zweiten 85 : 15 betrug.

[0266] Die Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen wurden auf dieselbe Art und Weise hergestellt wie für die Arbeitsbeispiele 1-6 beschrieben, außer, dass verschiedene Polymerverbundelektrolytmembranen 3 verwendet wurden. Die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert), die erzeugte Spannung und die Beständigkeit gegenüber heissem Wasser der Festpolymerelektrolytbrennstoffzellen, welche die Polymerverbundelektrolytmembran 3 verwenden, wurden auf dieselbe Art und Weise gemessen wie in den Arbeitsbeispielen 1-6 beschrieben und ihre Leistung wurde verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Gewichtsverhältnis	Q-Wert (C/cm <sup>2</sup> )	Erzeugte Spannung (V)	Beständigkeit gegenüber heissem Wasser (%)
Arbeitsbeispiel 16	2:98	0,18	0,85	35
Arbeitsbeispiel 17	10:90	0,18	0,81	70
Arbeitsbeispiel 18	15:85	0,18	0,82	70

**Gewichtsverhältnis = Monomer A : Monomer B.**

[0267] Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, weist eine Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, welche eine Polymerverbundelektrolytmembran 3, die 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether als Monomer A und 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B in den zuvor erwähnten Verhältnissen umfasst, verwendet (Arbeitsbeispiele 13-15), die gleiche Leistung wie für die Arbeitsbeispiele 7-12 beschrieben auf.

[0268] Man beachte, dass bei diesen Arbeitsbeispielen das sulfonierte Polyetheretherketon als zweiter Polymerelektrolyt verwendet wurde, dieses kann jedoch durch sulfonierte Polyphenylenoxid oder sulfonierte Polyethersulfon ersetzt werden, wobei dieselben Ergebnisse erhalten werden.

[0269] Des Weiteren wurde 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether als Monomer A, das den ersten Polymerelektrolyten

# DE 102 01 886 A 1

bildet, in den Arbeitsbeispielen 16–18 verwendet, dieses kann jedoch mit 3,4'-Bis(4-chlorbenzoylamino)diphenylether ersetzt werden, wobei dieselben Ergebnisse erhalten werden.

## Arbeitsbeispiel 19

5 [0270] Als erstes wurden 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A, das der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht und 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B, das der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht, in einem Molverhältnis von 1 : 9 in N-Methylpyrrolidon gelöst. Die resultierende Lösung wurde zusammen mit einem Katalysatorschalskolben mit einer Rückflussleitung und einem Dreiegashahn überführt, wobei die Luft im Kolben durch Stickstoff ersetzt wurde. Die Monomere A und B wurden in dem Dreihalskolben in einer Stickstoffumgebung mittels eines Ölbades bei 70°C zusammen erhitzt, um sie zu polymerisieren. Die Zusammensetzung des Katalysatorsystems in Bezug auf die Gesamtsumme der Monomeren A und B betrug 13 Mol-% Natriumiodid, 3 Mol-% Bistriphenylphosphinnickeldichlorid, 15 40 Mol-% Triphenylphosphin und 240 Mol-% Zink.

10 [0271] Wenn 20 Stunden seit dem Reaktionsstart vergangen waren, wurde die Polymerisationsreaktionslösung mit N-Methylpyrrolidon verdünnt und dann in eine Lösung aus einem 1 : 10-Gemisch aus Salzsäure und Methanol gegossen, um das Polymer zu präzipitieren. Dieses wurde gewaschen, filtriert undvakuumgetrocknet und ergab ein weiss gefärbtes Pulver. Das mässigemittelte Molekulargewicht des Polymers betrug 160000.

15 [0272] Konzentrierte Schwefelsäure wurde zu dem Polymer, das durch die Polymerisationsreaktion erhalten wurde, gegeben und es wurde durch Rühren für 24 Stunden bei Raumtemperatur sulfoniert. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung in ein grosses Volumen gereinigtes Wasser geleert, um das sulfonierte Polymer zu präzipitieren. Es wurde kontinuierlich mit Wasser gewaschen, bis es einen pH-Wert von 5 erreichte, danach wurde es filtriert und das sulfonierte Polymer zurückgewonnen. Dieses wurde in 90°C heißer Luft getrocknet, um einen Polymerelektrolyten herzustellen, für den durch Infrarotsorptionsspektren und magnetische Kernresonanzspektren gezeigt wurde, dass es sich um das durch Formel (13) dargestellte sulfionierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) handelt.

20 [0273] In diesem Arbeitsbeispiel wurde das sulfionierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) mit Ionenaustauschkapazitäten von 1,5 meq/g und 1,0 meq/g durch Einstellen der Sulfonierungsbedingungen erhalten.

25 [0274] Als nächstes wurde das sulfionierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) mit einer Ionenaustauschkapazität von 1,5 meq/g in einem Gewichtsverhältnis von 95 : 5 mit N-Methylpyrrolidon gemischt, um eine Matrixlösung mit einer Konzentration von sulfonierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) von 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, zu bilden.

30 [0275] Dann wurde das sulfionierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) mit einer Ionenaustauschkapazität von 1,0 meq/g in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 90 mit N-Methylpyrrolidon gemischt, um eine Verstärkungslösung mit einer Konzentration von sulfonierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) von 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, zu bilden.

35 [0276] Die Verstärkungslösung wurde verwendet, um eine Verstärkung in Form von Fasern mit einem mittleren Durchmesser von 5 µm zu spinnen. Die resultierende Verstärkung wurde bei 25°C für 30 Minuten in eine 2 mol/Liter wässrige Natriumchloridlösung eingetaucht, um die H<sup>+</sup> der Sulfonsäuregruppen in dem sulfonierten (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) teilweise durch Natrium zu substituieren.

40 [0277] Als nächstes wurde die Verstärkung in Form von Fasern, wobei die H<sup>+</sup> der Sulfonsäuregruppen teilweise durch Na<sup>+</sup> ersetzt wurden, einheitlich in die Matrixlösung dispergiert, um eine Aufschämmung zu bilden. In der Aufschämmung betrug das Gewichtsverhältnis der Feststoffe der Matrix zu der Verstärkung in Form von Fasern 90 : 10.

45 [0278] Die Aufschämmung wurde in eine flache Form gegossen und getrocknet, um eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 herzustellen, welche die Verstärkung in Form von Fasern enthält und eine Trockendicke von 50 µm aufweist.

50 [0279] Die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert) und die erzeugte Spannung der in der vorliegenden Ausführungsform erhaltenen Polymerverbundelektrolytmembran 3 wurden auf die gleiche Art und Weise wie in den Arbeitsbeispielen 1–6 beschrieben gemessen, zusätzlich dazu wurde ihre Zerreißfestigkeit gemäß dem in JIS K7127 festgelegten Verfahren gemessen. Dies wurde als ihre mechanische Festigkeit angenommen. Die Ergebnisse der Messung des Q-Werts, der erzeugten Spannung und der mechanischen Festigkeit sind in Tabelle 5 gezeigt.

## Arbeitsbeispiel 20

55 [0280] Partikel eines gering säurefesten Phyllosilicats wurden zu derselben Verstärkungslösung wie im Arbeitsbeispiel 19 gegeben und einheitlich gemischt. Die resultierende Lösung wurde in eine flache Form gegeben und wärmegetrocknet, um eine Folie zu bilden, die mit Salzsäure oder einer ähnlichen Säure behandelt wurde, um die Partikel eines gering säurefesten Phyllosilicats zu entfernen und eine porige Folie zu erzeugen. Die Verstärkung in Form einer porigen Folie wurde in dieselbe Matrixlösung wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben eingetaucht, um eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 herzustellen, die eine Verstärkung in Form einer porigen Folie enthält. Abgesehen davon wurde eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 mit einer Trockendicke von 50 µm auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben hergestellt.

60 [0281] Der Porositätsgrad der Verstärkung in Form einer porigen Folie betrug 65%, der durchschnittliche Porendurchmesser 10 µm und die Foliendicke 30 µm.

65 [0282] Der Q-Wert, die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3 wurden auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und sind in Tabelle 5 gezeigt.

# DE 102 01 886 A 1

## Arbeitsbeispiel 21

[0283] Eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 mit einer Trockendicke von 50 µm wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben hergestellt, ausser, dass überhaupt keine H<sup>+</sup> der Sulfonsäuregruppen in dem sulfonierten (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) durch Na<sup>+</sup> substituiert waren.

[0284] Der Q-Wert, die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie für das Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und sind in Tabelle 5 gezeigt.

## Arbeitsbeispiel 22

5

10

[0285] Eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 mit einer Trockendicke von 50 µm wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 20 beschrieben hergestellt, ausser, dass überhaupt keine H<sup>+</sup> der Sulfonsäuregruppen in dem sulfonierten (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) durch Na<sup>+</sup> substituiert waren.

[0286] Der Q-Wert, die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie für das Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und sind in Tabelle 5 gezeigt.

15

## Arbeitsbeispiel 23

20

[0287] Eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 mit einer Trockendicke von 50 µm wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben hergestellt, ausser, dass das 4,4'-Dichlorbenzophenon, das in Arbeitsbeispiel 19 als Monomer A verwendet wurde, durch 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether ersetzt wurde.

[0288] Der Q-Wert und die erzeugte Spannung der Polymerverbundelektrolytmembran 3, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie für das Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen. Man beachte, dass die Messung der mechanischen Festigkeit weggelassen wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 gezeigt.

25

## Arbeitsbeispiel 24

30

[0289] Eine Polymerverbundelektrolytmembran 3 mit einer Trockendicke von 50 µm wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 20 beschrieben hergestellt, ausser, dass das 4,4'-Dichlorbenzophenon, das in Arbeitsbeispiel 19 als Monomer A verwendet wurde, durch 4,4'-Bis(4-chlorbenzoyl)diphenylether ersetzt wurde.

[0290] Der Q-Wert und die erzeugte Spannung der Polymerverbundelektrolytmembran 3, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie für das Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen. Man beachte, dass die Messung der mechanischen Festigkeit weggelassen wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 gezeigt.

35

## Vergleichsbeispiel 3

40

[0291] Eine Aufschlämmung wurde hergestellt durch Dispergieren von Polytetrafluorethylen(PTFE)-fasern mit einem Durchmesser von 5 µm in einer Matrixlösung aus Styrol und Divinylbenzol in einem teilweise copolymerisierten Zustand, wobei das Verhältnis von Styrol zu Divinylbenzol 20 : 1 betrug. Das Gewichtsverhältnis der Feststoffe in der Matrixlösung zu PTFE-Fasern betrug 90 : 10. Man sollte hinzufügen, dass diese Lösung aus Styrol und Divinylbenzol in einem teilweise copolymerisierten Zustand das Rohmaterial eines Ionenaustauschharzes ist.

45

[0292] Die Aufschlämmung wurde in eine flache Form gegossen und getrocknet, um eine Polymerverbundelektrolytmembran zu erzeugen, die PTFE-Fasern enthält und eine Dicke von 50 µm aufweist.

[0293] Der Q-Wert, die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

50

## Vergleichsbeispiel 4

40

[0294] Zwei 8 cm × 8 cm grosse Bögen einer gestreckten, porigen PTFE-Folie mit einer Dicke von 15 µm und einem Porositätsgrad von 70% wurden hergestellt und ein 6 cm × 6 cm grosses Fenster wurde in der Mitte von einem der beiden erzeugt. Jeder Bogen wurde auf eine 8 cm × 8 cm grosse Glasscheibe gehetzt, wobei sie so aufeinander gelegt wurden, dass die Oberflächen der gestreckten porigen Folien gegenüberlagen und einen Zwischenraum von 55 µm bildeten. Diese gestreckte porige Folie, die auf diese Art und Weise zwischen den zwei Glasscheiben aufgenommen wurde, wurde verwendet, um dieselbe Lösung aus Styrol und Divinylbenzol in einem teilweise copolymerisierten Zustand, wie sie im Vergleichsbeispiel 3 verwendet wurde, in das Fenster der gestreckten porigen Folie einzuspritzen, wo die Copolymerisation abgeschlossen wurde.

55

[0295] Das Glas wurde entfernt und das Ionenaustauschharz, umfassend ein Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol, wurde mittels rauchender Schwefelsäure sulfoniert, um eine Polymerverbundelektrolytmembran mit einer Trockendicke von 50 µm zu erzeugen, wobei das Ionenaustauschharz in den Poren der gestreckten, porigen Folie gehalten wird.

60

[0296] Der Q-Wert und die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

65

# DE 102 01 886 A 1

## Vergleichsbeispiel 5

[0297] Eine Polymerverbundelektrolytmembran 3, die PTFE-Fasern enthält und eine Trockendicke von 50 µm aufweist, wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Arbeitsbeispiel 19 beschrieben hergestellt, ausser, dass die Verstärkung in Form von Fasern, umfassend das in Arbeitsbeispiel 19 verwendete sulfonierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl), durch dieselben PTFE-Fasern wie im Vergleichsbeispiel 3 verwendet ersetzt wurde.

[0298] Der Q-Wert und die erzeugte Spannung und die mechanische Festigkeit der Polymerverbundelektrolytmembran 3, die in diesem Arbeitsbeispiel erzeugt wurde, wurden auf dieselbe Art und Weise wie für das Arbeitsbeispiel 19 beschrieben gemessen und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

10

Tabelle 5

	Q-Wert (C/cm <sup>2</sup> )	Erzeugte Spannung (V)	Zugkraft (MPa)
Arbeitsbeispiel 19	0,17	0,82	61
Arbeitsbeispiel 20	0,14	0,79	59
Arbeitsbeispiel 21	0,16	0,79	48
Arbeitsbeispiel 22	0,13	0,77	45
Arbeitsbeispiel 23	0,18	0,81	nicht gemessen
Arbeitsbeispiel 24	0,16	0,81	nicht gemessen
Vergleichsbeispiel 3	0,06	0,64	34
Vergleichsbeispiel 4	0,09	0,62	36
Vergleichsbeispiel 5	0,07	0,69	36

[0299] Wie aus Tabelle 5 ersichtlich, weist eine Polymerverbundelektrolytmembran, bei der sowohl die Matrix als auch die Verstärkung ein sulfoniertes (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl) umfassen (Arbeitsbeispiele 19–24), selbst nach wiederholtem Aussetzen gegenüber hohen und tiefen Temperaturen eine höhere Spannung und eine bessere Adhäsion zwischen der Matrix und der Verstärkung auf als eine, bei der die Matrix (Ionenaustauschharz) und die Verstärkung unterschiedliche Materialien umfassen (Vergleichsbeispiele 3–5). Es ist ebenfalls klar, dass die Polymerverbundelektrolytmembranen der Arbeitsbeispiele 19–24 hinsichtlich der Zerreißfestigkeit, der Adhäsion an die Elektroden und der mechanischen Festigkeit besser sind als diejenigen der Vergleichsbeispiele 3–5.

## Arbeitsbeispiele 25–28, Vergleichsbeispiele 6–7

[0300] Als erstes wurden 4,4'-Dichlorbenzophenon als Monomer A, das der aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht und 2,5-Dichlor-4-phenoxybenzophenon als Monomer B, das der aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette entspricht, in einem Molverhältnis von 1 : 9 in N-Methylpyrrolidon gelöst. Die resultierende Lösung wurde zusammen mit einem Katalysatorsystem, umfassend Natriumiodid, Bistriphenylphosphinnickeldichlorid, Triphenylphosphin und Zink, in einen Dreihalskolben mit einer Rückflussleitung und einem Dreieweghahn überführt, wobei die Luft im Kolben durch Stickstoff ersetzt wurde. Die Monomeren A und B wurden in dem Dreihalskolben in einer Stickstoffumgebung mittels eines Ölbades bei 70°C zusammen erhitzt, um sie zu polymerisieren. Die Zusammensetzung des Katalysatorsystems in Bezug auf die Gesamtsumme der Monomeren A und B betrug 13 Mol-% Natriumiodid, 3 Mol-% Bistriphenylphosphinnickeldichlorid, 40 Mol-% Triphenylphosphin und 240 Mol-% Zink.

[0301] Wenn 20 Stunden seit dem Reaktionsstart vergangen waren, wurde die Polymerisationsreaktionslösung mit N-Methylpyrrolidon verdünnt und dann in eine Lösung aus einem 1 : 10-Gemisch aus Salzsäure und Methanol gegossen, um das Polymer zu präzipitieren. Dieses wurde gewaschen, filtriert undvakuumgetrocknet und ergab ein weiß gefärbtes Pulver. Das massemittlere Molekulargewicht des Polymers betrug 160000.

[0302] Konzentrierte Schwefelsäure wurde zu dem Polymer, das durch die Polymerisationsreaktion gebildet wurde, gegeben und es wurde durch Rühren für mehrere Stunden bis mehrere zehn Stunden bei Raumtemperatur sulfoniert. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung in ein großes Volumen gereinigtes Wasser geleert, um das sulfonierte Polymer zu präzipitieren. Es wurde kontinuierlich mit Wasser gewaschen, bis es einen pH-Wert von 7 erreichte, danach wurde es filtriert und das sulfonierte Polymer zurückgewonnen. Dieses wurde im Vakuum bei 90°C getrocknet, um einen Polymerelektrolyten herzustellen, für den durch Infrarotabsorptions- und magnetische Kernresonanzspektren

# DE 102 01 886 A 1

gezeigt wurde, dass es sich um das durch Formel (13) dargestellte sulfonierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl)-Copolymer handelt.

[0303] Die Ionenaustauschkapazität des resultierenden sulfonierten (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl)-Copolymer variierte mit der Reaktionsdauer der Sulfonierung, lag jedoch innerhalb des Bereichs von 1,5–3,0 meq/g.

[0304] Als nächstes wurden die sulfonierten (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl)-Copolymere mit N-Methylpyrrolidon in einem Gewichtsverhältnis von 92 : 2 einheitlich gemischt, um sulfionierte (4'-Phenoxybenzophenon-2,5'-diyl)(benzophenon-4,4'-diyl)-Copolymerlösungen zu bilden, die jeweils in flache Formen gegossen wurden und getrocknet wurden, um Polymerelektrolytmembranen 3 zu bilden. Jede der Polymerelektrolytmembranen 3 wies eine Trockendicke von 50 µm auf.

[0305] Die Polymerelektrolytmembranen 3 wurden dann jeweils zwischen eine Sauerstoffelektrode 1 und einer Brennstoffelektrode 2 aufgenommen, wie in Fig. 1 gezeigt und mehrere Male für jeweils zwei Minuten bei 80–180°C, 5 MPa, heissgepresst. Abgesehen davon, wurden die Membranelektrodenanordnungen auf dieselbe Art und Weise wie für die Arbeitsbeispiele 1–6 beschrieben hergestellt.

[0306] Die elektrische Ladung pro Flächeneinheit der Membranelektrodenanordnung (Q-Wert) und die erzeugte Spannung wurden in den Membranelektrodenanordnungen, welche die Polymerelektrolytmembranen 3 verwenden, auf dieselbe Art und Weise wie für die Arbeitsbeispiele 1–6 beschrieben gemessen.

[0307] Als nächstes wurden die Leistungen von sechs Membranelektrodenanordnungen mit gemessenen Q-Werten von mehr als 0,05 C/cm<sup>2</sup> (Vergleichsbeispiel 6), 0,09 C/cm<sup>2</sup> (Arbeitsbeispiel 25), 0,12 C/cm<sup>2</sup> (Arbeitsbeispiel 26), 0,14 C/cm<sup>2</sup> (Arbeitsbeispiel 27), 0,18 C/cm<sup>2</sup> (Arbeitsbeispiel 28) und 0,20 C/cm<sup>2</sup> (Vergleichsbeispiel 7) verglichen, indem die erzeugten Spannungen und die Ausfallraten wie unten erklärt gemessen wurden.

## (1) Messen der erzeugten Spannung

[0308] Eine einzelne Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle wurde verwendet, um Elektrizität zu erzeugen, indem Luft zu der Sauerstoffelektrode 1 und reiner Wasserstoff zu der Brennstoffelektrode 2 zugeführt wurden. Die Zellenspannung wurde bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Erzeugungsbedingungen waren für beide Pole dieselben: ein Druck von 100 kPa, ein Ausnutzungsgrad von 50%, eine relative Feuchtigkeit von 50%, eine Temperatur von 85°C.

## (2) Messen der Ausfallrate

[0309] Eine einzelne Membranelektrodenanordnung wurde verwendet. Heliumgas wurde mit einem Druck von 0,5 kPa in eine Elektrode eingeleitet. Wenn sich ein Teil der Polyarylenpolymerstruktur thermisch zerstetzt und feine Löcher und andere Defekte auftreten, wird das Heliumgas durch den Defekt hindurch zu der anderen Elektrode entweichen. Das Volumen des Heliumgases, das zu der anderen Elektrode entweicht, wurde gemessen und die Membranelektrodenanordnung wurde als fehlerhaft erachtet, wenn dies 0,1 mL/cm<sup>2</sup> · min oder mehr betrug. Jeder Batch der 100 Membranelektrodenanordnungen wurde auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Defekten geprüft und die Ausfallrate wurde gemäss der folgenden Formel berechnet.

$$\text{Ausfallrate (\%)} = (\text{Anzahl von fehlerhaften Stücken}/\text{Gesamtanzahl von Stücken}) \times 100$$

[0310] Die Ausfallrate wurde gemessen, nachdem die Membranelektrodenanordnungen für drei Stunden bei 120°C gehalten wurden, um die Hitzebeständigkeit zu untersuchen.

[0311] Die Ergebnisse der Messungen von jeder Membranelektrodenanordnung sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

	Q-Wert (C/cm <sup>2</sup> )	Erzeugte Spannung (V)	Ausfallrate (%)
Vergleichsbeispiel 6	0,05	0,62	weniger als 1
Arbeitsbeispiel 25	0,09	0,71	weniger als 1
Arbeitsbeispiel 26	0,12	0,79	weniger als 1
Arbeitsbeispiel 27	0,14	0,81	weniger als 1
Arbeitsbeispiel 28	0,18	0,80	weniger als 1
Vergleichsbeispiel 7	0,20	0,82	11

[0312] Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, zeigten die Membranelektrodenanordnungen der Arbeitsbeispiele 25–28, bei denen der Q-Wert im Bereich von 0,09–0,18 C/cm<sup>2</sup> lag, eine höhere erzeugte Spannung als Vergleichsbeispiel 6, bei dem

der Q-Wert weniger als  $0,09 \text{ C/cm}^2$  betrug. Die Membranelektrodenanordnung des Vergleichsbeispiels 7, bei dem der Q-Wert über  $0,18 \text{ C/cm}^2$  lag, wies offensichtlich eine höhere erzeugte Spannung auf als die Arbeitsbeispiele 25–28, die Ausfallrate war jedoch deutlich höher als dies für die Arbeitsbeispiele 25–28 der Fall war und es ist klar, dass sich die Polymerstruktur der Polymerelektrolytmembran thermisch zersetzt.

5 [0313] Eine Polymerverbundelektrolytmembran wird aus einem ersten Polymerelektrolyten, umfassend ein sulfoniertes Polyarylenpolymer und einem zweiten Polymerelektrolyten, umfassend einen anderen Kohlenwasserstoffpolymer-elektryten, gebildet. Der erste Polymerelektrolyt besteht zu 2–70 Mol-% aus einer aromatischen Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette, während 30–98 Mol-% davon aus einer aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette bestehen. Der zweite Polymerelektrolyt ist ein 10 sulfonierter Polyetherpolymerelektrolyt oder ein sulfonierter Polysulfidpolymerelektrolyt. Die Polymerverbundelektrolytmembran ist aus einer Matrix gebildet, die den ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierte Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von mehr als  $1,5 \text{ meq/g}$ , aber weniger als  $3,0 \text{ meq/g}$ , aufweist, welche auf einer Verstärkung getragen wird, die den zweiten Polymerelektrolyten umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von mehr als  $0,5 \text{ meq/g}$ , aber weniger als  $1,5 \text{ meq/g}$ , aufweist. Die Polymerelektrolytmembran umfasst ein Polyarylen-polymer, das so sulfoniert ist, dass der Q-Wert im Bereich von  $0,09\text{--}0,18 \text{ C/cm}^2$  liegt.

Patentansprüche

- 20 1. Polymerverbundelektrolytmembran, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten von Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, wobei: der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, während der zweite Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Kohlenwasserstoffpolymer umfasst, das kein sulfoniertes Polyarylenpolymer ist.
- 25 2. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 1, wobei der erste Polymerelektrolyt 50–95 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht.
- 30 3. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 1, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, wobei 2–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–98 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.
- 35 4. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 3, wobei die elektronenanziehende Gruppe eine oder mehrere bivalente elektronenanziehende Gruppen, ausgewählt aus  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-(\text{CF}_2)_p-$  (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist),  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{SO}-$  und  $-\text{SO}_2-$ , umfasst.
- 40 5. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 3, wobei der erste Polymerelektrolyt 70–95 Gew.-% der gesamten Membran ausmacht.
- 45 6. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 3, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, wobei 7–35 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 65–93 Mol-% eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.
- 50 7. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 6, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von  $1,5\text{--}3,0 \text{ meq/g}$  aufweist.
- 55 8. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 3, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, wobei 3–60 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 40–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.
- 60 9. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 8, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, wobei 3–60 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Bis(benzoyl)di-phenylether-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 40–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.
- 65 10. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 9, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von  $1,5\text{--}3,0 \text{ meq/g}$  aufweist.
11. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 1, wobei der zweite Polymerelektrolyt einen sulfonierten Polyetherpolymerelektrolyten oder sulfonierten Polysulfidpolymerelektrolyten umfasst.
12. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 11, wobei der zweite Polymerelektrolyt ein oder mehrere Polymerelektrolyte, ausgewählt aus sulfonierten Polyphenylenoxiden, sulfonierten Polyetheretherketonen und sulfonierten Polyphenylensulfiden, umfasst.
13. Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die mit einer Membranelektrodenanordnung versehen ist, wobei ein Elektrodenpaar und eine Elektrolytmembran zwischen den zwei Elektroden so kombiniert sind, dass eine einzelne Einheit gebildet wird, wobei: die Elektrolytmembran eine Polymerverbundelektrolytmembran umfasst, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten von Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, wobei der erste Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, während der zweite Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Kohlenwasserstoffpolymer umfasst, das kein sulfoniertes Polyarylenpolymer ist.
14. Polymerverbundelektrolytmembran, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten von Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, umfassend: eine Matrix, die einen ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und

# DE 102 01 886 A 1

eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist; und eine Verstärkung, die einen zweiten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist; wobei die Matrix durch die Verstärkung gehalten wird.

15. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 14, wobei die Ionenaustauschkapazität des sulfonierten Polyarylenpolymers, das die Matrix bildet, wenigstens 1,7 meq/g, aber weniger als 2,5 meq/g, beträgt, während diejenige des sulfonierten Polyarylenpolymers, das die Verstärkung bildet, wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,3 meq/g, beträgt.

16. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 15, wobei der erste und zweite Polymerelektrolyt ein sulfoniertes Polyarylenpolymer umfasst, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

17. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 16, wobei das Molverhältnis der aromatischen Einheiten im Polyarylenpolymer des sulfonierten Polyarylenpolymers, das die Matrix bildet, verschieden ist vom Molverhältnis der aromatischen Einheiten im Polyarylenpolymer des sulfonierten Polyarylenpolymers, das die Verstärkung bildet.

18. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 16, wobei die Polyarylenpolymere unter verschiedenen Bedingungen sulfoniert werden, während die Molverhältnisse der aromatischen Einheiten in den Polyarylenpolymeren der sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, gleich sind.

19. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 16, wobei die elektronenanziehende Gruppe eine oder mehrere bivalente elektronenanziehende Gruppen, ausgewählt aus -CO-, -CONH-, -(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist), -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -COO-, -SO- und -SO<sub>2</sub>, umfasst.

20. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 16, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, Sulfonate umfassen, mit Ausnahme diejenigen Sulfonate, die ein Perfluoralkylen als Teil einer Substitutionsgruppe oder als Teil der Hauptkettenstruktur aufweisen.

21. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 20, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 7–35 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 65–93 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

22. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 21, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist.

23. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 20, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 3–40 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 60–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

24. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 23, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Matrix und die Verstärkung bilden, sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 3–40 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 60–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

25. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 24, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist.

26. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 14, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Verstärkung bildet, in Form von Fasern vorliegt.

27. Polymerverbundelektrolytmembran nach Anspruch 14, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Verstärkung bildet, in Form einer porigen Folie vorliegt.

28. Verfahren zur Herstellung einer Polymerverbundelektrolytmembran, umfassend:

ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatmatrix mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Auflösen der Matrix in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Matrixlösung zu erzeugen,

ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatverstärkung in Form von Fasern mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Dispergieren der Verstärkung in der Matrixlösung, um eine einheitliche Aufschämmung zu erzeugen, und

ein Verfahren zum Trocknen der Aufschämmung in Form einer Folie.

29. Verfahren zur Herstellung einer Polymerverbundelektrolytmembran, umfassend:

ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatmatrix mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% da-

# DE 102 01 886 A 1

von einer aromatischen Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Auflösen der Matrix in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Matrixlösung zu erzeugen, ein Verfahren zum Auswählen einer Sulfonatverstärkung mit einer Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, und Auflösen der Verstärkung in einem Lösungsmittel, um eine einheitliche Verstärkungslösung zu erzeugen,

ein Verfahren zum Herstellen einer Verstärkung in Form einer porigen Folie aus der Verstärkungslösung, und ein Verfahren zum Imprägnieren der Verstärkung in Form eines porigen Films mit der Matrixlösung.

30. Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die mit einer Membranelektrodenanordnung versehen ist, wobei ein Elektrodenpaar und eine Elektrolytmembran zwischen den zwei Elektroden so kombiniert sind, dass eine einzelne Einheit gebildet wird, wobei: die Elektrolytmembran eine Polymerverbundelektrolytmembran umfasst, die eine Mischung aus wenigstens zwei Arten von Polymerelektrolyten umfasst, umfassend einen ersten Polymerelektrolyten und einen zweiten Polymerelektrolyten, gebildet aus einer Matrix, die einen ersten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 1,5 meq/g, aber weniger als 3,0 meq/g, aufweist und einer Verstärkung, die einen zweiten Polymerelektrolyten, ausgewählt aus sulfonierten Polyarylenpolymeren, umfasst und eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens 0,5 meq/g, aber weniger als 1,5 meq/g, aufweist, wobei die Matrix durch die Verstärkung gehalten wird.

20. Membranelektrodenanordnung, die ein Elektrodenpaar und eine Elektrolytmembran zwischen den zwei Elektroden umfasst, die so kombiniert sind, dass eine einzelne Einheit gebildet wird, wobei: die Elektrolytmembran eine Polymerelektrolytmembran umfasst, die ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, das wiederum eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette und eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfasst, das Polyarylenpolymer auf eine solche Art und Weise sulfonierte ist, dass mit einer Elektrode, die einen 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Platin-Katalysator enthält und auf einer Oberfläche der Polymerelektrolytmembran angeordnet ist, die elektrische Ladung pro Flächeneinheit, dargestellt als derjenige Wert, der erhalten wird, wenn man die Peakfläche auf der Protonenadsorptionsseite durch die Fläche der Membranelektrodenanordnung teilt, im Bereich von 0,09–0,18 C/cm<sup>2</sup> liegt, wenn die Oberfläche der Polymerelektrolytmembran auf der der Elektrode entgegengesetzten Seite mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 1 in Kontakt gebracht wird und der Elektrode Stickstoffgas so zugeführt wird, dass sich die Spannung, die zwischen der wässrigen Lösung von Schwefelsäure und der Elektrode angelegt ist, kontinuierlich von -0,1 bis 0,7 Volt verändert.

30. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 31, wobei die Polymerelektrolytmembran ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

33. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 31, wobei die elektronenanziehende Gruppe eine oder mehrere bivalente elektronenanziehende Gruppen, ausgewählt aus -CO-, -CONH-, -(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (wobei p eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist), -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -COO-, -SO- und -SO<sub>2</sub>-, umfasst.

40. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 31, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer, das die Polymerelektrolytfolie bildet, Sulfonate umfasst, mit Ausnahme derjenigen Sulfonate, die ein Perfluoralkylen als Teil einer Substitutionsgruppe oder als Teil der Hauptkettenstruktur aufweisen.

45. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 34, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Polymerelektrolytmembran bilden, sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 7–35 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Benzophenon-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 65–93 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

50. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 35, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von 1,5–3,0 meq/g aufweist.

55. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 35, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer, welches die Polymerelektrolytmembran bildet, ein sulfonierte Polyarylenpolymer umfasst, wobei 3–60 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit wenigstens einer Struktur, in der die aromatischen Verbindungen über eine Etherbindung miteinander verbunden sind, als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 40–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

60. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 37, wobei die sulfonierten Polyarylenpolymere, welche die Polymerelektrolytmembran bilden, sulfonierte Polyarylenpolymere umfassen, wobei 3–40 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer Bis(benzoyl)diphenylether-4,4'-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 60–97 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit mit einer 4'-Phenoxybenzophenon-2,5-diyl-Struktur als aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen.

65. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 37, wobei das sulfonierte Polyarylenpolymer eine Ionenaustauschkapazität von 1,5–3,0 meq/g aufweist.

40. Festpolymerelektrolytbrennstoffzelle, die mit einer Membranelektrodenanordnung versehen ist, wobei ein Elektrodenpaar und eine Elektrolytmembran zwischen den zwei Elektroden so kombiniert sind, dass eine einzelne Einheit gebildet wird, wobei: die Elektrolytmembran eine Polymerelektrolytmembran umfasst, wobei 5–70 Mol-% davon eine aromatische Ver-

# DE 102 01 886 A 1

bindungseinheit mit einer elektronenanziehenden Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen und 30–95 Mol-% davon eine aromatische Verbindungseinheit ohne elektronenanziehende Gruppe in ihrer Hauptkette umfassen, das Polyarylenpolymer auf eine solche Art und Weise sulfoniert ist, dass mit einer Elektrode, die einen  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  Platin-Katalysator enthält und auf einer Oberfläche der Polymerelektrolytmembran angeordnet ist, die elektrische Ladung pro Flächeneinheit, dargestellt als derjenige Wert, der erhalten wird, wenn man die Peakfläche auf der Protonenadsorptionsseite durch die Fläche der Membranelektrodenanordnung teilt, im Bereich von  $0,09\text{--}0,18 \text{ C/cm}^2$  liegt, wenn die Oberfläche der Polymerelektrolytmembran auf der der Elektrode entgegengesetzten Seite mit einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure mit einem pH-Wert von 1 in Kontakt gebracht wird und der Elektrode Stickstoffgas so zugeführt wird, dass sich die Spannung, die zwischen der wässrigen Lösung von Schwefelsäure und der Elektrode angelegt ist, kontinuierlich von –0,1 bis 0,7 Volt verändert.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

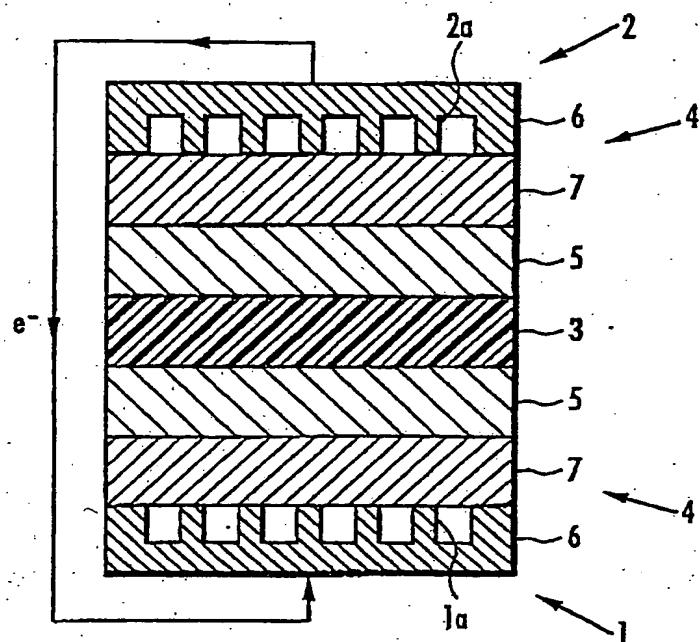


FIG. 2

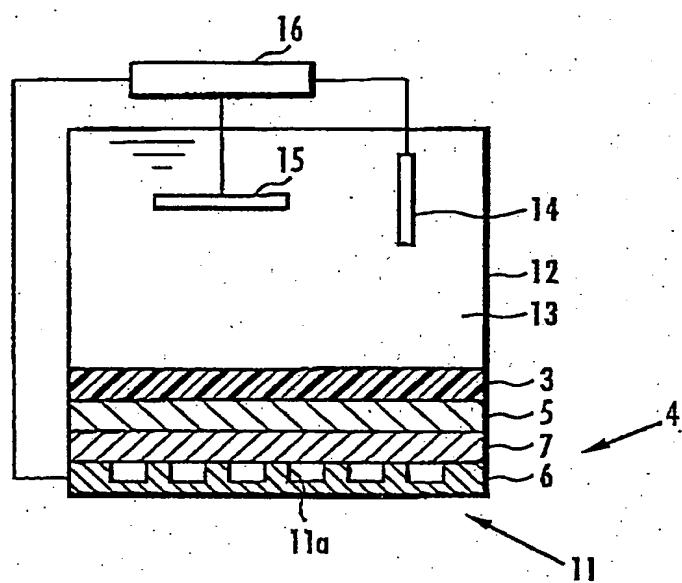
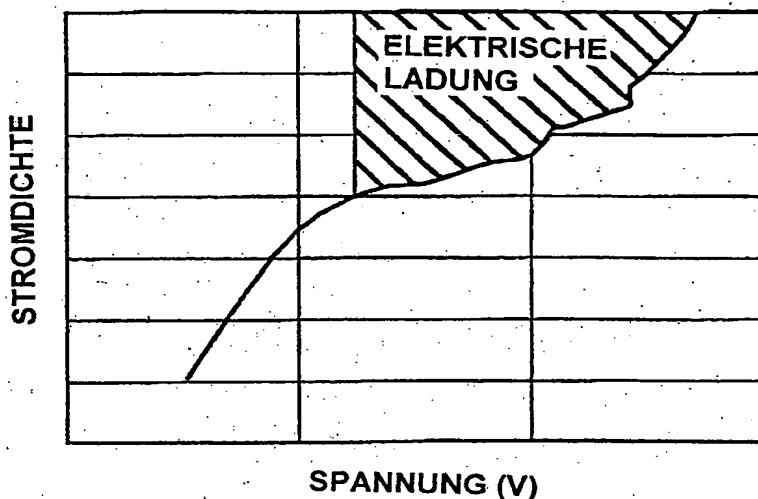


FIG. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.